

N° D'ORDRE

497

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. DANIEL KLEIN.

1^{re} THÈSE. — SUR LES ACIDES BOROTUNGSTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 février 1883, devant la Commission d'Examen.

MM. JAMIN, *Président.*

WURTZ,

DEBRAY,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1883



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550203_0067

N^o D'ORDRE

497

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. DANIEL KLEIN.

1^{re} THÈSE. — SUR LES ACIDES BOROTUNGSTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 février 1883, devant la Commission d'Examen.

MM. JAMIN, *Président.*

WURTZ, }
DEBRAY, } *Examineurs.*

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE.

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1883

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.

DOYEN MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.

PROFESSEURS HONORAIRES { DUMAS.
PASTEUR.

PROFESSEURS { P. DESAINS..... Physique.
PUISEUX..... Astronomie.
HÉBERT..... Géologie.
DUCHARTRE..... Botanique.
JAMIN..... Physique.
SERRET..... Calcul différentiel et intégral.
DE LACAZE-DUTHIERS.... Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
BERT..... Physiologie.
HERMITE..... Algèbre supérieure.
BOUQUET..... Mécanique physique et expérimentale.
TROOST..... Chimie.
WURTZ..... Chimie organique.
FRIEDEL..... Minéralogie.
O. BONNET..... Astronomie.
DARBOUX..... Géométrie supérieure.
DEBRAY..... Chimie.
TISSERAND..... Mécanique rationnelle.
N. Calcul des probabilités, Physique mathématique.

AGRÉGÉS { BERTRAND..... } Sciences mathématiques.
J. VIEILLE..... }
PELIGOT..... Sciences physiques.

SECRÉTAIRE PHILIPPON.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A

MONSIEUR DE MARIGNAC,

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
PROFESSEUR A L'ACADÉMIE DE GENÈVE,

Hommage de respectueuse admiration
et de profonde reconnaissance.

A MON MAITRE

MONSIEUR AD. WURTZ,

SÉNATEUR,
MEMBRE DE L'INSTITUT,

Hommage de respect.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR LES

ACIDES BOROTUNGSTIQUES.

Nous allons décrire, dans le présent Mémoire, deux nouveaux acides minéraux dérivés de l'acide tungstique.

La notion d'acide minéral complexe, formé par l'union de deux radicaux acides et d'eau de combinaison, apparaît pour la première fois dans l'histoire de la science avec Auguste Laurent.

Laurent a décrit, dans un Mémoire inséré aux *Comptes rendus*, deux acides de composition très complexe qu'il nomme *acide ferritungstique* et *acide ferrimangantungstique* ⁽¹⁾.

Il les obtenait en attaquant le wolfram par un mélange, à parties égales, de carbonates et d'azotates alcalins, et reprenant la masse par l'eau, évaporant ensuite la solution et l'additionnant d'acide chlorhydrique : les sels alcalins de ces acides restaient dans l'eau mère et cristallisaient par concentration.

Il n'indique aucune des méthodes d'analyse qu'il a sui-

⁽¹⁾ *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 692.

vies, ne donne aucun détail sur la composition des matières premières employées; aussi est-il probable qu'il a eu entre les mains des silicotungstates impurs; la présence constante de la silice dans le wolfram rend cette supposition très vraisemblable.

M. de Marignac a repris cet ordre d'idées, et aujourd'hui on connaît un certain nombre d'acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique.

Il ne nous paraît pas qu'on ait signalé des acides minéraux complexes, où l'acide borique entre comme molécule constituante: c'est cette lacune que nous avons résolu de combler.

Nous nous sommes servi, comme matière première, de tungstate neutre de sodium que certaines usines de produits chimiques livrent à peu près pur: comme impuretés, il ne contient en proportion notable que du carbonate de sodium (2 à 3 pour 100) et, rarement, une trace d'hyposulfite de sodium.

Pour plus de sécurité, nous l'avons purifié par cristallisations méthodiques, et, pour certaines séries de préparations, nous l'avons transformé en paratungstate par l'addition d'acide chlorhydrique pur.

Le paratungstate obtenu a été purifié par cristallisation, et transformé ensuite en tungstate neutre par l'addition de soude pure.

Nous avons employé le tungstate commercial, sans purification préalable, pour la préparation de certaines solutions denses, que nous décrivons plus loin, et qui sont entrées dans la pratique courante des laboratoires de Minéralogie.

Pour l'acide borique, nous avons employé de l'acide pur du commerce, dont nous avons vérifié le degré de pureté et que nous avons soumis à plusieurs cristallisations, et, pour la préparation des solutions dont nous venons de parler, de l'acide borique ordinaire.

L'analyse des borotungstates est très difficile : une analyse irréprochable ne peut même pas être tentée, par suite de l'impossibilité où l'on se trouve de doser l'anhydride borique.

Malgré tous nos efforts, nous n'avons pu trouver un procédé de dosage direct satisfaisant pour ce dernier acide, non plus qu'une méthode de séparation rigoureuse permettant de le séparer de l'acide tungstique auquel il est combiné, et de le doser après séparation.

Nous en avons été réduit à le déterminer par différence, après départ, par l'acide fluorhydrique.

Pour doser l'acide tungstique, nous avons mis à profit l'insolubilité à peu près absolue des borotungstates mercurieux : ces sels sont insolubles dans l'eau et presque insolubles dans une solution azotique ; ils sont complètement insolubles dans une solution d'azotate mercurieux.

Nous avons précipité l'acide à l'état de sel mercurieux, en ajoutant à la solution bouillante du borotungstate à analyser de l'azotate mercurieux : le précipité a été rassemblé par l'ébullition et recueilli sur un filtre. Par la calcination, on chasse le mercure et une partie de l'acide borique ; en traitant plusieurs fois le mélange d'anhydride tungstique et d'anhydride borique restant par l'acide fluorhydrique, soit qu'on emploie l'acide fluorhydrique concentré et pur, soit qu'on se serve de l'appareil de Laurent, il reste de l'anhydride tungstique que l'on pèse. La liqueur qui a traversé le filtre renferme le mercure et les bases ; il ne reste plus qu'à effectuer les séparations par les plus simples des méthodes connues.

Pour les sels de plomb, d'argent, de mercure, de cobalt, de nickel, ces métaux ont été l'objet d'un dosage séparé.

Il reste à doser l'eau et l'acide borique.

Tous les borotungstates étant décomposés et devenant insolubles par la calcination, il faut en consacrer deux parties bien identiques, l'une à l'analyse que nous venons

de décrire, l'autre au dosage de l'eau totale. Nous avons déterminé successivement celle qui est chassée par une simple dessiccation à l'étuve Schlœsing, à la température de 160° , et la perte totale par calcination : dans cette calcination il y a peut-être perte en acide borique, certains borotungstates donnant, au chalumeau, la coloration très atténuée de l'acide borique. On réduit cette perte au minimum en effectuant la calcination un peu au-dessus du rouge sombre. Pour quelques analyses, nous indiquons le résultat de la dessiccation à 100° .

Le résidu du dosage de l'eau totale peut servir à contrôler le résultat général de l'analyse d'une manière bien simple et déjà appliquée par M. de Marignac aux silicotungstates, en déterminant la quantité d'anhydride carbonique qu'il chasse, quand on le fond avec un poids déterminé de carbonate de sodium ou de potassium : 1^{mol} d'anhydride tungstique expulse 1^{mol} d'anhydride carbonique, 1^{mol} d'anhydride borique détermine le départ de $1^{\text{mol}},5$ environ d'anhydride carbonique, quand on fond avec du carbonate de sodium, et le départ d'à peu près 2^{mol} du même gaz, quand la fusion s'opère en présence du carbonate de potassium. La perte en acide carbonique due à la présence de l'anhydride borique varie un peu avec la durée du chauffage et la température de l'expérience : aussi cette vérification n'est-elle qu'approximative ; cependant, dans bien des cas, elle nous a donné de précieuses indications.

Comme la proportion d'anhydride borique est très faible, les causes d'erreur que nous signalons n'ont que très peu d'importance.

BOROQUATUORDÉCITUNGSTATES.

En faisant dissoudre dans l'eau une partie de tungstate neutre de sodium, ajoutant une partie et demie d'acide

borique cristallisé et portant à l'ébullition pendant une heure, on voit l'acide borique se dissoudre entièrement sans qu'il se sépare d'hydrate tungstique. La liqueur, traitée par l'acide chlorhydrique, reste limpide; il ne se produit aucun précipité, si ce n'est un dépôt cristallin d'acide borique ⁽¹⁾.

Par refroidissement, il se dépose des polyborates sodiques; le borax domine dans ce mélange, et il reste une eau mère très dense, qui souvent est légèrement colorée en violet par un commencement de réduction : on la sépare en essorant à la trompe les cristaux de polyborate de sodium, et les lavant avec une petite quantité d'eau.

Par concentration à chaud et cristallisations successives, on finit par obtenir une eau mère tellement dense que le quartz nage à la surface. Le liquide est alors sursaturé; par repos dans un endroit frais, il se prend en une sorte de bouillie : si on l'évapore à siccité et qu'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une solution qu'on peut concentrer jusqu'à atteindre la densité 2,65 à 2,70 (la solution sursaturée ayant pour densité 3, environ), mais qu'on ne peut concentrer au delà. Il semble y avoir des phénomènes dans le genre de ceux que M. de Marignac a signalés pour les paratungstates.

Cette solution ne nous a fourni, par concentration, soit à chaud, soit dans le vide, aucun produit présentant assez de garanties de pureté pour pouvoir être analysé; de quelque façon que l'on opère, on obtient une sorte de magma poisseux, très dense, ayant tout à fait la consistance d'un mastic et qu'on ne peut filtrer à la trompe.

Par la concentration à chaud, la teinte violacée que nous signalons plus haut disparaît, et l'on obtient un liquide

(1) On obtient les mêmes produits en partant du paratungstate de sodium additionné des trois quarts de son poids d'acide borique.

jaunâtre, très dense, et qui, par cela même qu'il est très dense, est très réfringent, mais doué d'un pouvoir dispersif assez faible.

Si à ce liquide au maximum de concentration on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique, en ayant bien soin d'opérer à froid, on n'observe aucun dépôt d'hydrate tungstique, et au bout de quelques instants, quelquefois même immédiatement, il se dépose une poudre cristalline, qu'au premier abord nous nous étions imaginé être formée pour la plus grande partie d'acide borique et à laquelle nous n'avions pas fait attention.

En redissolvant ce dépôt dans l'eau et évaporant la solution dans le vide, on obtient une abondante cristallisation de magnifiques prismes hexagonaux, bipyramidés, qui sont encore fort imprégnés d'acide chlorhydrique et d'impuretés diverses; on les purifie par cristallisations successives dans le vide sec. Leur composition est celle d'un boroquatuordecitungstate disodique; nous les avons d'abord décrits comme étant un boroduodécitungstate disodique.

Ce sel nous a servi à préparer les autres sels du même genre, que, par abréviation, nous appellerons *borotungstates*.

Tous les borotungstates que nous avons pu préparer sont solubles dans l'eau, à l'exception du sel mercurieux, qui est à peu près complètement insoluble, et du sel argentique, qui est très peu soluble.

Ils cristallisent assez bien par l'évaporation de leurs solutions, ou par concentration et refroidissement, à l'exception du sel de baryum, qui donne une masse formée de cristaux enchevêtrés que l'eau froide paraît altérer.

Les borotungstates n'éprouvent aucune modification par l'action des acides à froid.

Si l'on additionne une solution de borotungstate bisodique de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, à froid

il ne se produit rien ; mais si l'on porte à l'ébullition pendant quelques minutes, il se forme un précipité jaune, volumineux, d'hydrate tungstique, et il reste en dissolution un tungstoborate.

Les alcalis et les carbonates alcalins paraissent aussi les décomposer : en ajoutant à une solution de borotungstate tripotassique la quantité d'hydrate ou de carbonate de potassium strictement suffisante pour former un borotungstate quadripotassique, il se précipite du paratungstate de potassium, et il reste en solution du borotungstate du même métal.

En présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, les borotungstates donnent la coloration bleue de l'acide tungstique ordinaire.

Acide borotungstique.

Nous n'avons pu réussir à préparer l'acide borotungstique. Quand on verse une solution d'azotate mercurieux dans une solution de borotungstate disodique, il se forme un précipité blanc, très dense, se rassemblant très mal à froid. On arrive assez bien à le rassembler en maintenant le liquide à une douce chaleur pendant plusieurs jours. Il faut bien se garder de porter à l'ébullition : la petite quantité d'acide nitrique mise en liberté par la double décomposition agirait sur le précipité pour mettre en liberté de l'hydrate tungstique.

Le précipité, soigneusement lavé par décantation, a été traité par l'acide chlorhydrique (procédé déjà appliqué par M. de Marignac pour la préparation des acides silicotungstiques). Comme dans les expériences de M. de Marignac, on voit très bien le moment où l'on a ajouté la quantité d'acide suffisante pour décomposer le sel mercurieux : la liqueur, très louche, s'éclaircit tout à coup. En opérant ainsi, on est certain de n'ajouter qu'un très petit excès d'acide chlorhydrique.

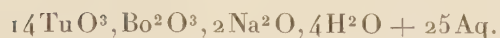
Le liquide, séparé par filtration du chlorure mercurieux, a été traité par l'hydrogène sulfuré, pour précipiter une trace de mercure qu'il renferme encore : sous l'action de l'acide sulfhydrique, il se forme un précipité jaune, qui noircit tout à coup : on arrête alors l'action de l'acide sulfhydrique. On a ainsi un liquide qui, quelquefois, est très légèrement coloré en violet par un commencement de réduction : ce liquide ne peut être concentré par l'action de la chaleur.

Qu'il contienne une trace d'acide chlorhydrique en excès, ou qu'il n'en contienne pas, il se décompose, quand on le chauffe, et donne un précipité d'hydrate tungstique.

La séparation de l'excès d'hydrate tungstique est complète par l'évaporation à siccité : en reprenant par l'eau, ce liquide dissout de l'acide tungstoborique, qui, par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc donne les réactions particulières aux métatungstates (coloration marron, etc.).

Si l'on vient à évaporer dans le vide, il se dépose alors, quand la liqueur est assez concentrée, de l'hydrate tungstique ; après ce dépôt, on observe la formation de prismes hexagonaux, tout à fait semblables au borotungstate disodique ; enfin il reste une liqueur qui continue à abandonner par la concentration de l'hydrate tungstique et finit par se prendre en une masse poisseuse. Tout ceci indique que le produit en solution s'est décomposé ; aussi n'avons-nous pas étudié le corps cristallisé que nous venons de signaler : il ne correspond probablement pas à l'acide borotungstique.

Nous avons répété plusieurs fois cette série d'opérations, et nous avons toujours obtenu les mêmes résultats. Peut-être avons-nous à notre insu omis quelque précaution indispensable à leur réussite.

Borotungstate disodique.

Ce sel se présente sous forme de prismes hexagonaux bipyramidés, très éclatants. Il cristallise avec une remarquable facilité, soit par simple refroidissement de sa solution saturée à chaud, soit par évaporation à l'air libre ou dans le vide à la température ordinaire. Sa solution saturée est très dense et presque sirupeuse. De quelque manière qu'ait lieu la cristallisation, on obtient toujours les mêmes cristaux hexagonaux, du système rhomboédrique (*fig. 1*). Leur détermination est très facile; ce-

Fig. 1.



pendant, sans être efflorescent, le sel paraît subir une modification au contact des doigts : il se fissure et devient fragile.

	Calculé.	Observé.
$\backslash \text{M} - \text{M} \dots\dots\dots$	120^0	120^0
$\backslash \text{M} \frown \text{M} \dots\dots\dots$	60	60
$\backslash b^1 - b^1 \dots\dots\dots$	$\gg$	$137.37'$
$\backslash b^1 \frown b^1 \dots\dots\dots$	$\gg$	$\gg$
$\backslash b^1 : \text{M} \dots\dots\dots$	$\gg$	136.45
$\backslash b^1 \wedge b^1 \dots\dots\dots$	$\gg$	93.70

Matière.	Tu O ² .	Aq à 160°-165°.	Na ⁺ SO ⁴ .	Na ² O.
1. 2,893.....	2,3675	0,3431	0,2015	0,0878
2. 2,3608....	»	»	0,2356	0,1027
3. 2,727.....	2,265	0,326	0,171	0,0747
4. 2,040.....	»	0,244	0,150	»
5. 1,198.....	0,990	»	0,091	0,0397

Calcination au rouge et perte en CO² :

Matière.	Aq à 160°-165°.	H ² O au rouge.	CO ² .
1. 2,9844.....	0,3514	0,058	0,4465
4. 1,8352.....	0,2122	0,040	0,283
5. 3,000.....	0,3551	0,0444	»

Observations. — Les mêmes numéros d'ordre indiquent les nombres correspondant à une même analyse.

Le sel se boursoufle par une forte dessiccation à 160°. La matière, comme en général tous les sels sodiques des acides tungstoborique et borotungstique, a une forte tendance à verdir par la calcination et sous les moindres influences réductrices : cela nous a obligé à répéter plusieurs déterminations de perte d'eau au rouge; H²O indique toujours, au tableau d'analyse, l'eau chassée au rouge, Aq l'eau chassée à 100°-165°. Cette notation n'implique, bien entendu, aucune hypothèse sur l'eau de constitution et l'eau de cristallisation.

Les analyses 1 et 2 ont été faites par un procédé que nous avons appliqué quelquefois aux tungstoborates alcalins, et qui nous a donné d'assez bons résultats : il consiste à dissoudre la matière dans l'eau additionnée d'acide sulfurique et à la soumettre, dans l'appareil de Laurent, à l'action de l'acide fluorhydrique, à évaporer ensuite à siccité et à séparer l'acide tungstique des sulfates alcalins par dissolution dans l'eau, après une légère calcination à une température un peu inférieure au rouge sombre (procédé Margueritte).

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.				
			1.	2.	3.	4.	5.
14 Tu O ³	32,48	81,99	81,83	»	83,05	»	82,62
2 Na ² O.....	124	3,12	3,03	3,20	2,74	3,20	3,32
4 H ² O.....	72	1,81	1,98	»	»	2,18	1,48
25 Aq.....	450	11,34	11,85	»	11,94	11,96	11,56
Bo ² O ³	70	1,74	1,31	»	»	»	1,02
Total....	3964	100,00	100,00	»	»	»	100,00
14 CO ²	616	15,54	14,96	»	»	»	15,42

Chauffé fortement à la flamme du chalumeau, le sel donne une très faible coloration verte, due à la présence de l'acide borique. Cette teinte verte devient très intense si l'on chauffe le sel après l'avoir imprégné d'acide sulfurique. La perte par calcination doit comprendre une très petite perte d'acide borique par volatilité, d'où un nombre un peu trop fort pour l'eau chassée au rouge, et un peu trop faible pour l'acide borique.

Comme tous les borotungstates et tungstoborates, ce sel est décomposé au rouge, et transformé en un mélange d'anhydride tungstique et de divers borates et tungstates. Les analyses que nous venons d'exposer n'ont pas suffi pour fixer nos idées sur la composition de ce sel : elles conduisent à adopter tout aussi bien la formule proposée que les formules



On a en effet :

12 Tu O ³	83,07	15 Tu O ³	82,93
2 Na ² O.....	3,65	2 Na ² O.....	2,95
2 H ² O.....	1,05	2 H ² O..	0,86
21 Aq.....	11,18	27 Aq.....	11,58
Bo ² O ³	2,05	Bo ² O ³	1,68
Total.....	100,00	Total.....	100,00
12 CO ²	15,55	15 CO ²	15,86

Il ne suffit pas d'analyser un des sels ayant une composition aussi compliquée pour avoir des données sur sa constitution : il est de toute nécessité d'envisager l'ensemble des sels du même genre, les nombres qui correspondent à des expressions très différentes étant très voisines, et nos moyens d'analyse laissant fort à désirer.

Pour résoudre la question, il nous a fallu préparer la série de sels de l'acide borotungstique.

Borotungstate tribarytique



Quand on additionne une solution chaude et saturée de borotungstate disodique de chlorure de baryum en excès, dissous dans la plus petite quantité d'eau bouillante possible, il se dégage de l'acide chlorhydrique, dont on perçoit nettement l'odeur : il importe de ne pas porter à l'ébullition, car l'acide mis en liberté dans la réaction suffirait à décomposer le borotungstate de baryum : il y aurait dépôt d'hydrate tungstique. Par refroidissement, il se dépose un sel en masses blanches, spongieuses. On le purifie par dissolution dans la plus petite quantité d'eau tiède possible, cristallisation par refroidissement et compression de la masse obtenue entre des feuilles de papier buvard. Il importe, dans cette préparation, d'observer un ensemble de précautions des plus rigoureuses. Purifié même par plusieurs cristallisations, le borotungstate tribarytique retient une trace d'acide chlorhydrique, et si, par mégarde, on porte à l'ébullition, il y a décomposition partielle et dépôt d'hydrate tungstique, avec formation de la proportion correspondante de tungstoborate de baryum. Il faut éviter de le faire cristalliser un trop grand nombre de fois dans l'eau pure : le sel déposé s'enrichit en baryte, et finalement il reste un produit visqueux, qui par dessiccation se prend en une masse compacte et brillante : il s'est probablement séparé de l'acide métatungstique ou un acide borotung-

stique, et formé un sel basique. Il est prudent d'ajouter à la solution tiède quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qui favorisent le dépôt par refroidissement et paraissent empêcher la décomposition de la matière. La proportion d'eau que renferme ce sel est excessivement variable, suivant la durée de l'exposition à l'air ou dans le vide sec : il semble qu'on ait là un sel efflorescent et mal cristallisé.

Dans toutes ces analyses, la baryte a été dosée à part : la solution du sel, additionnée d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, a été portée à l'ébullition et, après refroidissement, traitée par l'ammoniaque pour dissoudre l'hydrate tungstique qui s'était déposé. Le dosage du sulfate de baryum a été terminé par les procédés ordinaires et sa pureté constatée.

Matière.	Tu O ³ .	Ba O ⁴ S.	Tu O ³ (').
1. 2,307	»	0,202	»
1,778	1,483	»	»
2. 2,636	»	0,265	»
1,948	2,0216	»	»
3. 1,656	1,398 (tot.)	»	0,245
»	»	»	»

CO² et perte par calcination :

Matière.	H ² O.	CO ² .
1. 2,213	0,057	0,317
3. 1,761	0,037	0,263

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.		
			1.	2.	3.
14 Tu O ³	3248	84,01	83,40	84,30	84,41 ⁽²⁾
3 Ba O	458	11,85	11,78	12,19	»
5 H ² O	90	2,33	2,53	2,10	»
Bo ² O ³	70	1,81	2,29	1,41	»
Total.....	3866	10,000	100,00	100,00	»
13 CO ²	572	14,79	14,70	15,25	»

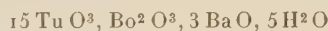
(¹) Mis en liberté par l'évaporation à siccité avec HCl.

(²) Dont 14,79 séparés par HCl.

Comme il est excessivement difficile de purifier le sel par cristallisation, nous y avons toujours trouvé des traces de soude (0,3 à 0,6 pour 100).

Il semble s'imprégner énergiquement de l'eau mère dans laquelle il s'est formé.

La formule



exige :

Tu O ³	84,93
Ba O	11,18
H ² O	2,19
Bo ² O ³	1,79
Total	100,00

Borotungstate tripotassique



Il a été obtenu en décomposant le précédent par le sulfate de potassium. Il se présente sous forme de fines aiguilles indéterminables. Au microscope, on voit que ces aiguilles sont des prismes à six pans, surmontés d'une pyramide assez obtuse. L'examen des caractères optiques montre que ces prismes appartiennent à un système droit, ils polarisent très vivement la lumière.

Matière.	Tu O ³ .	K ² SO ⁴ .	K ² O.	Aq à 160°-165°.
1. 1,491	1,205	0,194	0,1059	0,135
2. 1,847	1,495	0,253	0,137	0,173

Perte par calcination et CO² chassé :

Matière.	Aq à 165°.	H ² O.	CO ² .
1. 1,227	0,115	0,004	0,175
2. 2,226	0,202	0,009	0,314

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
			1.	2.
14 Tu O ³	3248	80,90	80,81	80,94
3 K ² O.....	282	7,02	7,17	7,42
22 Aq.....	396	9,90	9,05	9,36
H ² O.....	18	0,44	0,44	0,30
Bo ² O ³	70	1,74	2,53	1,98
Total.....	4014	100,00	100,00	100,00
13 CO ²	572	14,31	14,16	14,24

Borotungstate triargentique



Obtenu en traitant une solution de sel barytique par le sulfate d'argent : c'est une poudre d'un blanc jaunâtre, presque insoluble à froid, très peu soluble à chaud, adhérent très fortement aux parois des capsules. Ce sel est absolument sans action sur la lumière polarisée, et, quels qu'aient été les grossissements dont nous nous sommes servi, nous n'avons pu discerner aucun cristal au microscope ; il est donc probablement amorphe.

C'est un composé assez instable : nous n'avons pu le calciner sans le décomposer en partie ; malgré toutes les précautions que nous avons prises, nous avons toujours observé un commencement de décomposition : il y avait formation d'argent métallique, ce que décelait le noircissement de la matière.

Une calcination à trop basse température ne chassait pas l'eau de combinaison ; bref, pour la détermination de cette eau de combinaison, nous n'avons jamais obtenu un nombre constant ; aussi ne donnons-nous la formule du sel que comme indication, et à titre de simple hypothèse.

Pour l'analyse, nous avons précipité l'argent par l'acide chlorhydrique et dosé le métal à l'état de chlorure.

Sur un deuxième échantillon nous avons dosé l'acide tungstique par la méthode générale que nous avons décrite précédemment :

Matière.	AgCl.	Ag ² O.	Tu O ³ .	Aq à 160°.
1,201.....	0,238	0,192	»	0,005
1,011.....	»	»	0,779	»

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
14 Tu O ³	3248	78,10	78,47
3 Ag ² O.....	696	16,74	16,02
7 H ² O + Aq.....	144	3,47	0,43
Bo ² O ³	70	1,69	»
Total.....	4158	100,00	»

Le sel soumis à l'analyse avait préalablement été desséché à 100°, pour le débarrasser de l'eau hygrométrique ou de l'eau d'interposition qu'il pouvait contenir. Nous n'avons pas tenu compte de cette eau au Tableau d'analyse.

Nous avons été conduit à rapporter au genre borotungstate deux sels doubles, qui, d'après toutes leurs réactions générales et d'après leur mode de préparation, paraissent dériver du même acide.

Borotungstate sodicotribarytique



Quand on ajoute une solution chaude de chlorure de baryum à la solution dense dont on extrait le borotungstate disodique, solution que, pour abrégé, nous appellerons *solution de borotungstate basique*, liqueur préalablement portée à l'ébullition et qu'on filtre pour séparer le dépôt pulvérulent qui se forme, la solution abandonne par refroidissement de petits cristaux octaédriques, peu

solubles à froid, plus solubles à chaud, que l'acide chlorhydrique bouillant décompose avec production d'un abondant dépôt d'hydrate tungstique. Nous n'en avons jamais pu obtenir de mesurables, les plus volumineux ayant au plus $\frac{4}{5}$ de millimètre de diamètre.

Matière.	TuO ³ .	BaO SO ⁴ .	BaO.	Na ² SO ³ .	Na ² O.	Aq à 165°.
1. 1,196..	0,8500	0,211	0,1386	0,065	0,0284	0,139
2. 1,5188.	1,0530	0,273	0,179	»	»	0,175
3. 1,200..	»	0,207	0,1358	»	»	0,143

CO² et H²O :

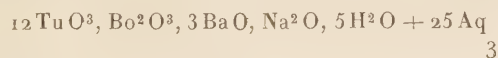
Matière.	Aq.	Chassé à 180°.	H ² O	CO ² .
1. 2,416.....	»	»	»	0,249
2. 1,200.....	»	0,143	0 025	0,139

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.		
			1.	2.	3.
14 TuO ³	3248	71,01	71,07	70,90	»
3½ BaO.....	536	11,65	11,58	11,63	11,25
1½ Na ² O.....	96	2,03	2,38	»	»
6 H ² O.....	108	2,36	2,08	»	»
29 Aq.....	522	11,41	11,45	11,79	11,09
Bo ² O ³	70	1,54	1,44	»	»
Total.....	4580	100,00	100,00	»	»
11 CO ²	484	11,20	11,58	»	»

La composition d'un sel double, présentant des rapports aussi compliqués, n'offre rien d'impossible : M. de Mari-gnac a obtenu des paratungstates doubles, présentant des rapports fractionnaires encore moins simples entre les bases. Cependant, encore ici, l'analyse d'un sel isolé ne donne aucune indication pour la constitution du produit analysé.

La formule

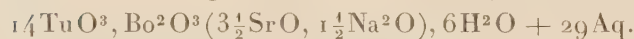


est satisfaite presque par les mêmes nombres; elle demanderait :

TuO ³	71,13
BaO	11,65
Na ² O	1,63
H ² O	2,29
Aq.	11,37
Bo ² O ³	1,93
	100,00

La formule que nous adoptons est, en quelque sorte, démontrée par l'existence du sel double sodicostrontianique que nous allons décrire.

Borotungstate sodicostrontianique,



Ce sel a été préparé comme le précédent; il se précipite au fond des vases sous forme d'un liquide oléagineux, très dense, qui, en vingt-quatre heures, se prend en une masse cristalline. Il faut avoir soin d'employer des solutions bouillantes et aussi concentrées que possible de borotungstate sodique basique et de chlorure de strontiane. L'eau froide paraît le décomposer; quand on le dissout dans l'eau bouillante pour le purifier par cristallisation, il reste un résidu insoluble, probablement un tungstate de strontium, et le liquide abandonne par refroidissement des croûtes cristallines du sel primitif.

L'eau mère renferme en solution un sel qui cristallise très facilement, sel que nous n'avons pas étudié.

Très rarement, le borotungstate sodicostrontianique se sépare en cristaux isolés; ces cristaux ne sont jamais de dimensions assez notables pour pouvoir être mesurés.

Au microscope, ils présentent l'aspect de petits rhomboèdres, polarisant vivement la lumière.

Matière.	TuO ⁴ .	SrO ³ S	SrO.	Na ² SO ⁴ .	Na ² O.	Aq à 165°.
1. 1,6188.	1,802	0,235	0,1323	0,084	0,0367	0,1985
2. 2,0633.	»	0,3191	0,1798	»	»	0,2541

CO² et H²O :

Matière.	H ² O.	CO ² .
1,8981.....	0,0476	»
2,416.....	»	0,249

en centièmes :

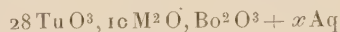
Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
			1.	2.
14 TuO ³	3248	73,78	72,97	»
3½ SrO.....	362	8,22	8,21	8,72
1½ Na ² O.....	96	2,08	2,27	»
6 H ² O.....	108	2,45	2,41	»
29 Aq.....	522	11,85	12,25	12,31
Bo ² O ³	70	1,62	1,89	»
	4406	100,00	100,00	»
11 CO ²	484	10,91	10,35	»

La composition de ces deux sels doubles semble indiquer que la formule que nous proposons pour les borotungstates doit être doublée. Nous n'avons pas d'éléments suffisants pour trancher la question. Peut-être les deux sels doubles que nous venons de décrire sont-ils des combinaisons moléculaires.

Si l'on tient compte des difficultés que présentent ces analyses, on voit que la formule que nous proposons pour les borotungstates est sinon certaine, du moins établie avec un certain degré de vraisemblance ; pour établir une formule exacte, il faudrait pouvoir doser l'acide borique par un procédé précis ; or, dans cet ordre de recherches, nous n'avons pas été plus heureux que nos prédécesseurs, parmi lesquels figurent des noms tels que Laurent.

Peut-être faudrait-il doubler la formule que nous proposons, peut-être aussi (mais la supposition nous paraît

hasardée et peu probable), faudrait-il écrire la formule générale de ces sels :



(M étant un radical monoatomique), mais cette hypothèse nous paraît inadmissible; elle supposerait par nos analyses une perte moyenne de 1 pour 100, ce qui n'est certainement pas.

Nous avons vainement tenté de préparer d'autres borotungstates; en ajoutant à la solution de borotungstate sodique incristallisable du chlorure de potassium, en liqueur bouillante et saturée, il se forme par refroidissement un abondant dépôt cristallin qui adhère fortement au fond des vases. Ce dépôt, redissous dans l'eau et soumis à des cristallisations fractionnées, ne nous a donné que deux produits: 1° du paratungstate de potassium; 2° un sel aciculaire, en petits prismes hexagonaux, donnant avec l'acide chlorhydrique et le zinc la réaction bleue des tungstates donnant au chalumeau, après addition d'acide sulfurique, la coloration verte caractéristique de l'acide borique et décomposable à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, avec dépôt d'hydrate tungstique. C'est très probablement du borotungstate de potassium: il en a d'ailleurs les caractères extérieurs. Le borotungstate sodique en solution ou le dépôt cristallin obtenu a dû être décomposé; la solution de borotungstate sodique incristallisable n'offre aucun des caractères des paratungstates; quand on l'additionne à froid d'un grand excès d'acide chlorhydrique, il n'y a pas trace de précipités analogues à ceux que donnent les paratungstates solubles en pareille circonstance.

Les borotungstates présentent, en outre, une réaction particulière que nous croyons devoir signaler; quand on porte à l'ébullition une solution d'un borotungstate, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, il ne se produit pas de trouble; si l'on vient à

étendre d'eau froide, le précipité se forme brusquement.

En solution acide étendue, le dépôt d'hydrate tungstique se forme dès que la liqueur a été chauffée quelques instants.

Craignant de ne pas avoir purifié avec assez de soin le tungstate de sodium et l'acide borique qui nous servaient de matière première, et pensant que les sels soumis à l'analyse pouvaient renfermer un peu de silice, nous avons essayé de doser la silice dans les borotungstates, en appliquant la méthode de M. de Marignac (attaque au bisulfate de potassium, etc.). Nous n'avons obtenu que des résultats absolument négatifs; deux analyses conduites avec soin ne nous ont pas donné trace de silice.

TUNGSTOBORATES.

Le nouveau genre de sels que nous allons décrire est caractérisé par sa très grande stabilité : ils peuvent être évaporés à siccité en présence de l'acide chlorhydrique sans présenter trace de décomposition : le point de départ de la préparation de la plupart d'entre eux est le tungstoborate de baryum, dont nous allons exposer le mode de formation.

Si à la solution de borotungstate sodique incristallisable on ajoute un grand excès de chlorure de baryum (un tiers en poids du tungstate de sodium primitivement employé), il se forme un abondant précipité pulvérulent. Ce précipité s'accroît pendant le refroidissement, il se rassemble facilement, et peut être essoré à la trompe. Il faut avoir soin d'opérer en liqueurs chaudes et de verser la solution bouillante de chlorure de baryum dans la solution bouillante de tungstate alcalin. On recueille le précipité pulvérulent, on le lave et on l'essore. On le délaye ensuite dans de l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique pur (1 partie d'acide chlorhydrique pur pour 3 parties de préci-

pité humide, et 10 parties d'eau), on porte à l'ébullition et l'on évapore à siccité en chauffant au bain de sable pour éviter les soubresauts et les projections : il se sépare de l'hydrate tungstique (20 pour 100, à peu près du poids du précipité). On reprend dans la capsule même la masse desséchée par l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir le liquide pendant une heure environ : on filtre, l'hydrate tungstique reste sur le filtre; et il passe une solution jaunâtre, qui, très souvent, du jour au lendemain, se colore en violet par suite d'un commencement de réduction dû à la matière même du filtre.

Par un refroidissement de vingt-quatre heures, ce liquide abandonne de gros cristaux octaédriques de tungstoborate de baryum : on peut les purifier très facilement en les redissolvant dans l'eau chaude; la solution chaude abandonne par refroidissement de gros octaèdres basés qui atteignent souvent d'énormes dimensions. Les trop gros cristaux emprisonnent de l'eau mère et sont loin d'être purs : il faut avoir soin de troubler la cristallisation, si l'on veut avoir de bons résultats ; en prenant cette précaution bien simple, on obtient, après deux cristallisations, un sel très pur, dont on peut se servir pour préparer l'acide tungstoborique et les divers tungstoborates.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ACIDE TUNGSTOBORIQUE ET DE SES SELS.

Les tungstoborates sont en général bien cristallisés ; ils sont tous très solubles, sauf le sel mercurieux, qui est insoluble, et les sels d'argent et de thallium qui sont très peu solubles. A l'exception du tungstoborate de plomb et du tungstoborate de potassium, la solubilité des tungstoborates autres que ceux que nous venons d'énumérer est excessive.

Ils cristallisent presque tous en solution excessivement concentrée et très dense : aussi ces solutions présentent-elles une très faible tension de vapeur à la température ordinaire, et leur cristallisation par voie d'évaporation est-elle très lente.

Malgré leur excessive solubilité, la plupart de ces sels cristallisent très bien par refroidissement de leurs solutions saturées à chaud.

La présence de l'acide borique y est aisément décelée par la méthode de Balard (calcination en présence de l'acide sulfurique, dans le dard bleu de la lampe d'émailleur).

La solution d'acide tungstoborique constitue un réactif précieux, permettant de caractériser les alcaloïdes et les peptones et d'en déceler les moindres traces.

Les réactions signalées par M. Scheibler et par M. Lefort ne sont pas caractéristiques de l'acide métatungstique et de l'acide métalutétungstique, pas plus que de l'acide phosphotungstique. L'acide tungstoborique donne lieu aux mêmes phénomènes, et il est presque certain pour nous que la plupart des acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique, décrits ou à décrire, produisent des réactions analogues. Avec les sels de quinine, l'acide tungstoborique donne un précipité blanc, insoluble à froid dans les acides, de même avec les sels de cinchonine : la réaction est d'une extrême sensibilité et permet de retrouver des traces de ces deux alcaloïdes.

Avec les sels de strychnine, il y a production d'un précipité blanc, légèrement jaunâtre, insoluble à froid dans un excès d'eau ou dans les acides étendus : même chose a lieu pour les sels de morphine et de codéine.

La précipitation des bases organiques est absolument complète pour la quinine et la cinchonine, presque absolument complète, sauf une trace insignifiante, pour la morphine et la codéine. Il faudrait cependant se garder

de généraliser ces conclusions : des substances voisines de celles que nous venons d'énumérer donnent lieu à des réactions complètement différentes : c'est ce que nous avons pu observer avec les bases que M. Grimaux est parvenu à obtenir en fixant sur le noyau phénolique de la morphine les divers hydrocarbures. Il a eu l'obligeance de mettre à notre disposition ces divers produits (méthocodéine, codéthylène, éthylène-morphine). Avec les sels de codéthylène, il se forme un abondant précipité jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble à l'ébullition dans ce dissolvant. A froid le précipité se reforme. Avec la méthocodéine, la base seule se dissout et donne un louche qui disparaît par l'addition d'une goutte d'acide azotique. Les sels de méthocodéine ne donnent aucun précipité; par l'addition d'acide azotique étendu, la liqueur devient jaune foncé.

L'éthylène-morphine donne les mêmes résultats que la méthocodéine.

Avec les peptones, les solutions d'acide tungstoborique se comportent absolument comme celles d'acide phosphotungstique : il se forme un précipité caséeux, soluble dans un excès de l'acide complexe, insoluble dans un excès d'acide azotique. Cette réaction est tellement sensible, qu'une solution à proportions égales de borax et de tungstate de sodium peut remplacer le réactif de Scheibler.

Acide tungstoborique,



Cet acide peut s'obtenir de bien des manières : on l'obtient par la concentration et l'évaporation à siccité de la solution renfermant l'acide borotungstique : en reprenant par l'eau, on dissout l'acide tungstoborique. Si l'on traite une solution chaude de borotungstate strontiano-sodique par l'azotate mercurieux, qu'on porte à l'ébullition, qu'on

filtre le précipité et qu'on le décompose après l'avoir soigneusement lavé, par l'acide chlorhydrique, en terminant la décomposition par un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter quelques traces de mercure, on obtient de l'acide tungstoborique et non de l'acide borotungstique. L'acide azotique mis en liberté dans la double décomposition détruit le borotungstate mercurieux formé.

En traitant une solution de tungstoborate dibarytique, ou de tungstoborate monosodique par l'azotate mercurieux, rassemblant le précipité par l'action de la chaleur, le lavant soigneusement et le décomposant par l'acide chlorhydrique, en ayant soin de précipiter les dernières traces de mercure par l'hydrogène sulfuré, on obtient de l'acide tungstoborique pur.

Le procédé le plus simple pour en obtenir de grandes quantités consiste à décomposer le tungstoborate de baryum (tungstoborate dibarytique), par une solution diluée d'acide sulfurique. Comme l'acide tungstoborique est fort stable, on peut porter sa solution à l'ébullition et filtrer pour séparer le sulfate de baryum. On concentre ensuite la solution par l'action de la chaleur, et l'on termine l'évaporation dans le vide sec.

Concentrée avec ménagement, la solution d'acide tungstoborique cristallise par simple refroidissement : les cristaux obtenus sont identiques à ceux que donne l'évaporation dans le vide.

Comme la plupart des acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique, l'acide tungstoborique cristallise en octaèdres quadratiques basés, excessivement voisins de l'octaèdre régulier.

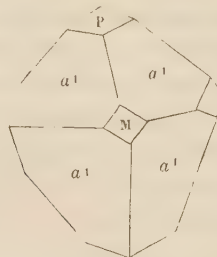
Très rarement, les cristaux ne présentent aucune modification ; presque toujours ils offrent deux bases perpendiculaires à l'axe, ce qui permet de voir qu'ils possèdent la double réfraction à un axe. Nous avons rarement observé de tronçatures sur les sommets latéraux.

	Calculé.	Trouvé.
$a^1 - a^1$	109.28°	109.43°
$P - a^1$	125.16	125.45
$a^1 \wedge a^1$	70.32	69.55

(Calculé pour l'octaèdre régulier.)

Ces cristaux se conservent très bien à l'air; ils s'effleurissent dans le vide sec, mais tombent en déliquescence dans l'air saturé de vapeur d'eau. Rarement ils sont incolores, presque toujours ils sont colorés en jaune plus ou moins foncé. Ils commencent à fondre dans leur eau de cristallisation à 33° ; la fusion est complète vers 50° .

Fig. 2.



L'analyse exacte de ces cristaux est impossible dans l'état actuel de nos connaissances : en effet, on ne peut y doser l'acide borique.

Si l'on vient à calciner l'acide tungstoborique préalablement desséché, il y a perte d'acide borique par la calcination, ce que l'on voit très bien, quand on chauffe la matière sur une spatule de platine à la flamme du chalumeau : elle prend la coloration verte caractéristique de la présence de l'acide borique; l'intensité de la teinte est notablement plus forte, quand la matière est imprégnée d'acide sulfurique : il semble que cet acide détruit la combinaison des anhydrides borique et tungstique.

On peut encore constater la présence de l'acide borique en desséchant lentement de l'acide tungstoborique dans un petit tube de verre, calcinant à la fin de l'opération et recueillant l'eau dégagée. En saturant de carbonate de potassium, évaporant à siccité, reprenant par un peu d'eau, ajoutant de l'azotate de chaux et reprenant par l'alcool, on obtient un résidu contenant une très petite quantité d'acide borique qu'on peut voir et caractériser.

Cette décomposition paraît même commencer à une température inférieure au rouge ; car, si l'on chauffe à 200° pendant quelques heures de l'acide tungstoborique et qu'on traite ensuite la masse par l'eau, il reste un résidu assez notable d'anhydride tungstique insoluble. La formation de ce résidu insoluble a lieu déjà à 100°.

Par toutes ses propriétés, par la quantité d'eau qu'il renferme, par celle chassée à 100°, par son point de fusion, l'acide tungstoborique se rapproche beaucoup de l'acide silicoduodécitungstique décrit par M. de Marignac ; la seule différence est que le premier se conserve bien à l'air, tandis que le second s'effleurit rapidement (1).

Cette analogie de propriétés s'explique facilement : les deux produits ont à peu près la même composition centésimale, etc'est l'anhydride tungstique, qui, formant dans les deux cas environ 81 pour 100 de la masse, donne la plus grande somme des propriétés.

D'ailleurs la plupart des acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique ont une composition centésimale en acide tungstique et en eau excessivement voisine.

Nous n'avons pu trouver aucun procédé de dosage précis pour l'acide borique dans l'acide tungstoborique et les tungstoborates, mais seulement des méthodes qualitatives, permettant de voir et de caractériser l'acide borique,

(1) Voir Note A.

méthodes *plus inexactes* que le dosage par différence, et sur lesquelles nous n'insisterons pas.

Dans l'acide tungstoborique, nous avons dosé l'anhydride tungstique par la méthode générale précédemment indiquée, et l'eau chassée à 100° et à 220°, puis nous avons déterminé la perte en acide carbonique produite par l'acide chauffé avec un poids déterminé de carbonate de potassium bien sec : nous avons eu ainsi l'indication de l'eau restant à 220°.

C'est tout ce qu'il nous a été possible de faire avec une certaine précision; aussi ne donnons-nous la formule de l'acide tungstoborique qu'à titre de simple indication, et non comme l'expression rigoureuse de la réalité (¹).

Matière.	Tu O ³ .	Eau à 100°.	Eau à 220°.
1. 3,315.....	2,674	»	»
2. 1,650.....	»	0,198	0,050
3. 1,951.....	»	0,239	0,072
4. 1,613.....	»	0,260	0,068

Perte en CO² et H²O :

Matière.	Aq + CO ² + H ² O.
1. 1,650.....	0,580
2. 1,992.....	0,698

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.			
			1.	2.	3.	4.
9 Tu O ³ .	2088	80,61	80,69	»	»	80,25
Bo ² O ³ ..	70	2,72	»	»	»	»
2 H ² O..	36	1,38	»	3,02 à 220°	3,67 à 220°	3,4 à 220°
22 Aq...	396	15,29	»	12 à 100°	12,25 à 100°	12,99 à 100°
Total...	2590	100,00				

(¹) La formule 9 Tu O³, Bo² O³, 2 H² O + 23 Aq exigerait Tu O³ 80,06; eau, totale, 17,17.

CO² et eau totale :

			Pour 100.	Trouvé.
11 CO ²	484	ou	18,68	1. 35,15
24 H ² O.....	216	ou	16,57	2. 35,04
Total.....			35,35	

Tungstoborate monosodique,

9 Tu O³, Bo² O³, Na² O + 23 Aq (*fig. 2*).

Si l'on prend la solution dense du borotungstate sodique incristallisable, qu'on la traite par un grand excès d'acide chlorhydrique et qu'on évapore à siccité, il se sépare un abondant dépôt d'hydrate tungstique. En répétant cette opération à deux ou trois reprises, reprenant ensuite par la plus petite quantité d'eau possible, pour ne pas dissoudre le chlorure de sodium, et évaporant la solution dans le vide, on obtient une masse cristalline, colorée soit en violet, soit en vert par un commencement de réduction.

On peut très aisément purifier ce produit, qui n'est autre chose que le tungstoborate monosodique. Si l'on dissout la matière dans l'eau chaude et qu'on laisse refroidir, il se produit une abondante cristallisation de petits octaèdres basés. Par l'évaporation spontanée à l'air libre, on obtient des cristaux de même forme, mais plus volumineux.

Ce sel est excessivement soluble dans l'eau froide : sa solution saturée à 19° renferme 16 parties d'eau et 84 parties de sel ; malgré cela, il cristallise très bien par simple refroidissement de sa solution saturée à chaud.

On peut encore préparer ce sel en faisant cristalliser dans le vide sec une solution de tungstoborate disodique additionnée d'une quantité d'acide tungstoborique égale à celle que renferme ce dernier sel.

Le tungstoborate monosodique est isomorphe avec l'acide tungstoborique : il y a isomorphisme et de formes et de composition, si l'on peut s'exprimer ainsi. On doit

envisager ce sel comme de l'acide tungstoborique, où une molécule d'eau est remplacée par une molécule de soude. Il cristallise en octaèdres quadratiques basés, efflorescents et se rapprochant tellement comme forme du système régulier que la mesure des angles, au goniomètre, ne permet pas d'établir la différence.

	Calculé pour l'octaèdre régulier.	Observé.
	⁰ / _'	⁰ / _'
$a^1 - a^1$	109.28	109 43
$P - a^1$	125.16	126.21
$a^1 \wedge a^1$	70.32	70.13
$M - a^1$	125.16	125.50 (très rare).

L'examen des caractères optiques montre que ces cristaux possèdent la double réfraction à un axe : l'axe optique est perpendiculaire à la base P.

La solution de tungstoborate monosodique est très dense ($D = 2,48$ saturé à 19°). Il peut être très aisément transformé en tungstoborate dibarytique, à l'aide duquel on peut obtenir les tungstoborates des métaux dont les bases sont solubles.

Pour préparer ce sel barytique, il suffit de prendre une solution bouillante et saturée de tungstoborate monosodique, et d'y ajouter une solution saturée et chaude de chlorure de baryum. Il se dégage de l'acide chlorhydrique; le sel barytique cristallise par refroidissement; on le purifie par cristallisation.

Matière.	Tu O ³ .	Na ² SO ⁴ .	Na ² O.	Aq à 160.
1,203.....	0,942	0,067	0,0282	0,171
1,548.....	1,230	0,110	0,0480	0,2298
1,8079....	1,4329	0,112	0,0488	0,258

CO² et H²O :

Matière.	CO ² .	H ² O.
1,5188.....	0,259	0,042
1,620.....	»	0,033

La perte par calcination paraît devoir être un peu trop élevée; elle est entachée de deux causes d'erreurs : le sel perd, au rouge, une portion de l'acide borique, et de plus, quelque précaution que l'on prenne, il y a toujours, quand on calcine des tungstoborates sodiques, un commencement de réduction qu'il est à peu près impossible d'empêcher et de faire disparaître.

Les nombres ci-dessus trouvés donnent, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.		
			1.	2.	3.
9 Tu O ³	2088	79,27	78,30	79,45	79,20
Na ² O	62	2,35	2,34	2,92	2,70
Bo ² O ³	70	2,65	2,31	»	1,79
2 H ² O	36	1,38	2,76	»	2,03
21 Aq	378	14,35	14,29	14,18	14,28
Total	2634	100,00	100,00	»	100,00
10 CO ²	440	17,05	16,70	»	»

La formule de ce sel présente, comme on le voit, une incertitude pour l'eau chassée au rouge, le nombre trouvé étant notablement trop fort. La perte en acide carbonique, au contraire, concorde exactement avec la composition admise.

Tungstoborate disodique,



Quand on porte à l'ébullition une solution de borax et qu'on y projette, par petites quantités, de l'hydrate tungstique pur, une partie de l'hydrate tungstique se dissout.

En maintenant l'ébullition pendant plusieurs heures, et remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée, on obtient une solution qui abandonne, par refroidissement, un dépôt d'acide borique.

Tout l'acide tungstique ne se dissout pas. Une portion

notable de ce produit se transforme en une poudre blanche, très peu soluble, retenant avec ténacité un peu d'acide borique, analogue, comme composition, aux tungstates insolubles ou peu solubles, mal définis, que M. de Marignac décrit dans son remarquable travail sur les tungstates. Ce composé pulvérulent ne nous a pas paru présenter une composition constante; sa teneur en sodium, notamment, semble varier avec les circonstances de sa préparation. L'eau mère au sein de laquelle se sont déposés les cristaux d'acide borique, soumise à de nouvelles concentrations, abandonne des cristaux du même produit; ces cristaux peuvent aisément être lavés et séparés à la trompe.

On finit par obtenir une eau mère très dense, souvent colorée en violet par un commencement de réduction. Cette liqueur a une densité un peu inférieure, mais presque égale à celle du quartz, soit 2,7 environ. Si, quand elle a atteint ce degré de concentration, on l'expose très légèrement au bain-marie, et qu'on l'abandonne au refroidissement spontané dans un endroit frais, il se forme une abondante cristallisation d'un sel en tables clinorhombiques, ne portant d'autres modifications que des biseaux latéraux. Par évaporation dans le vide, on obtient les mêmes tables.

Ce sel est très probablement le tungstoborate disodique. Le tungstoborate disodique, préparé en partant du tungstoborate de baryum, cristallise en octaèdres basés ayant absolument les mêmes angles que les tables clinorhombiques dont nous venons de parler. De plus, de ce sel en tables clinorhombiques nous avons retiré (par la méthode de M. de Marignac : emploi de l'azotate mercurieux, etc.) un acide doué de toutes les propriétés de l'acide tungstoborique, et donnant lieu à la même série de sels : par son action sur le carbonate de baryum, il donne un sel de composition identique à celle du tungstoborate dibary-

tique (*voir*, plus loin, analyse n° 1 du tungstoborate de baryum). Les cristaux du tungstoborate disodique appartiennent au système du prisme clinorhombique (*fig. 4 bis*).

On a

$g^1 - M$	115 ⁰
$M - M$	50
$g - e^1$	119,50
$e^1 - e^1$	121 environ.
$e^1 - M$ (sur l'angle obtus).....	110

Calculé. Trouvé.

Angle aigu de la face g 79°, 11 81°

Souvent la face g^1 manque; le cristal présente alors l'aspect d'un octaèdre clinorhombique.

Ce sel, quoique non efflorescent, est assez difficile à déterminer. Ses cristaux se ternissent rapidement et deviennent opaques à l'air.

Matière.	Tu O ³ .	Na ² SO ⁴ .	Na ² O.	Aq à 160.
1. 1,373....	1,150	»	»	0,1185
2. 2,7496...	2,290	0,2808	0,123	0,2436
3. 1,7175....	1,4382	0,203	0,0885	1,1375
4. { 1,539....	1,292	»	»	0,117
{ 3,432....	0,369	0,1621	»	»

Calcination et CO² :

Matière.	CO ² .	H ² O.	Perte par calcination.
1. 1,683.....	»	»	0,0179
2. 1,4480.....	»	»	0,0149
3. 2,646.....	0,3966	0,220	0,0310
4. 1,625.....	0,2468	0,1381	0,0341

Ce sel, comme tous les sels sodiques des acides borotungstiques, a une grande tendance à se réduire par la calcination. Calciné, il présente presque toujours une coloration verdâtre assez prononcée, que l'emploi des oxydants ne fait disparaître qu'avec beaucoup de diffi-

culté; souvent même la coloration verte persiste, aussi cette circonstance nous a conduit à rejeter plusieurs déterminations d'eau.

Les nombres ci-dessus trouvés donnent en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.			
			1.	2.	3.	4.
9 Tu O ³	2088	83,58	83,83	83,09	83,76	83,95
2 Na ² O.	124	4,96	»	4,62	5,10	4,72
2 H ² O.	36	1,44	1,03	1,06	1,17	1,48
10 Aq.	180	7,20	8,63	8,13	7,60	7,59
Bo ² O ³	70	2,82	»	3,10	2,37	2,26
Total. . .	2498	100,00		100,00	100,00	100,00
9 CO ²	396	15,85		15,14	14,98	»

Les analyses 1 et 2 se rapportent au produit obtenu à l'aide de l'acide tungstique hydraté et du borax.

L'analyse 1 indique une perte par dessiccation plus forte que les autres analyses : le produit sur lequel cette analyse a été effectuée a été desséché, par mégarde, à 200°. Pour éviter la perte en acide borique par calcination, la matière a été chauffée à une température à peine supérieure au rouge sombre.

Tungstoborate diammonique



Ce sel s'obtient très facilement en ajoutant à une solution de tungstoborate dibarytique la quantité de sulfate d'ammonium strictement suffisante pour produire la double décomposition.

La solution concentrée à une douce chaleur donne un liquide sirupeux, très dense, qui par refroidissement abandonne une masse grenue, formée de petits octaèdres basés, presque toujours colorés en violet par un commencement de réduction.

Ces cristaux sont, en général, nettement déterminés, très brillants, mais excessivement efflorescents.

On ne peut même pas les séparer de l'eau mère : ils s'effleurissent en chou-fleur par une exposition d'un quart d'heure à l'air, et se ternissent à peine égouttés.

Nous avons pu cependant en déterminer la forme cristalline en les séchant rapidement entre des doubles de papier buvard, et les immergeant dans un vernis de baume du Canada dissous dans la benzine.

Ce sont des octaèdres tellement voisins de l'octaèdre régulier que la mesure directe, surtout avec la cause d'erreur qu'introduit l'emploi du vernis, ne permet pas de trancher la question. Nous n'avons pu mesurer que les angles de l'octaèdre :

	Calculé.	Observé.
$\alpha^1 - \alpha^1 \dots\dots$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 54' \text{ (}^1\text{)}$

Quelquefois, mais très rarement, ils présentent la base P, et encore plus rarement les faces M. Nous n'avons pu mesurer ces diverses modifications : dans le cas où le cristal est net, leur petitesse empêche toute mesure ; quand elles sont plus apparentes et que le cristal présente un volume appréciable, il est, en général, formé de petits octaèdres accolés.

Chauffé à 200° , le tungstoborate d'ammonium dégage de l'ammoniaque ; il se forme des sels non encore étudiés.

Pour analyser ce sel, nous l'avons calciné au rouge sombre ; après dessiccation, le résidu, traité par l'acide fluorhydrique et calciné après grillage, nous a donné l'anhydride tungstique. Une pesée, avant le traitement par l'acide fluorhydrique, nous a donné le poids total de l'anhydride tungstique et de l'anhydride borique.

Enfin nous avons dosé l'ammoniaque en distillant un

(¹) Moyenne de huit mesures.

poids connu du sel avec de la potasse caustique, recueillant le produit de la distillation dans un volume connu d'une liqueur titrée et déterminant l'abaissement du titre.

Toutes ces opérations nécessitent quelques précautions ; le sel fond au-dessus de 100° et laisse dégager son eau de combinaison avec un fort bouillonnement accompagné de projections : aussi doit-on toujours procéder à cette opération dans un creuset fermé.

En calcinant le sel avec précaution au rouge sombre, on ne perd pas une proportion notable d'acide borique, mais on obtient une matière verdâtre, ce qui indique une réduction fort avancée de l'anhydride tungstique. On évite cette réduction en imbibant le sel desséché de quelques gouttes d'acide azotique et calcinant ensuite : l'acide azotique ne favorise pas notablement le départ de l'anhydride borique.

Quand nous avons obtenu pour la première fois ce tungstoborate d'ammonium, nous avons méconnu sa véritable nature : il présente la plus grande ressemblance avec un sel octaédrique, très efflorescent, que décrit M. de Marignac à la fin de son Mémoire sur les silicotungstates ⁽¹⁾.

On verra plus loin que le tungstoborate dibarytique présente absolument la même forme cristalline que le métatungstate de baryum et est probablement isomorphe avec ce sel. De même, nous avons vu précédemment que le tungstoborate monosodique est isomorphe avec l'acide tungstoborique. M. de Marignac, dans son Mémoire sur les silicotungstates, signale l'isomorphisme parfait des sels acides de baryte et de chaux avec l'acide silicotungstique rhomboédrique ⁽²⁾.

Ces composés renferment tous la même quantité d'eau

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. III, p. 76.

⁽²⁾ *Ibid.*, 4^e série, t. III, p. 38.

de cristallisation : on pourrait croire, dit-il, à un exemple d'isomorphisme entre l'eau, la baryte et la chaux.

Il lui semble cependant que cette analogie de formes doit être expliquée par une autre cause, à laquelle on doit attribuer plusieurs faits remarquables qu'il décrit dans son Mémoire, par exemple l'identité absolue de formes du silicotungstate bisodique et du sel monosodique : c'est que deux composés renfermant un élément ou un groupe d'éléments communs, qui en forment de beaucoup la plus grande partie en poids, peuvent être isomorphes, quand bien même les éléments par lesquels ils diffèrent, n'ont pas une constitution atomique semblable : on peut citer comme un exemple remarquable de ce principe, l'isomorphisme, constaté par M. Scheibler ⁽¹⁾, de la plupart des métatungstates, bien qu'ils renferment des proportions variables d'eau de cristallisation. Nous aurions donc rencontré dans notre travail un nouvel exemple de cette variété d'isomorphisme, que l'on pourrait appeler *isomorphisme de masse*, car il n'implique pas identité de constitution, mais bien identité de composition centésimale ou composition centésimale très voisine. On voit combien, dans une étude sur le tungstène, l'on risque de se tromper grossièrement si on se laisse guider par des considérations de forme cristalline ou d'apparence extérieure.

Matière.	TuO ³ .	Aq à 100°.	Perte par calcination.
1. 2,7942...	2,2356	0,279	0,2189
2. 2,1365...	1,615	»	Aq + AzH ³ O = 0,3705
3. 2,3455...	»	0,242	»
4. »	»	»	Aq + AzH ³ O = 0,585

Dosage de l'ammoniaque.

2,9164 du sel ont été distillés avec de la potasse caustique. Le produit de la distillation a été recueilli dans

⁽¹⁾ *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIII, p. 27.

une solution titrée d'acide chlorhydrique (100^{cc}), renfermant $0^{\text{gr}},0335$ d'acide chlorhydrique par centimètre cube. L'abaissement du titre a été déterminé à l'aide d'une liqueur titrée potassique renfermant $4^{\text{gr}},7$ de potasse par 100^{cc} . On a ainsi vu qu'il y avait eu 45^{cc} de la solution titrée chlorhydrique saturés par l'ammoniaque, ce qui correspond à $\text{AzH}^4\text{O} = 0^{\text{gr}},1118$, d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
			1.	2.
9 TuO^3	2088	80,32	80,00	80,49
2 AzH^4O	100	3,84	3,82	»
5 H^2O	90	3,46	4,02	»
14 Aq	252	9,69	9,98	10,31
Bo^2O^3	70	2,69	2,18	»
Total.....	2600	100,00	100,00	»

Perte totale par calcination :

Calculé.	Trouvé.
16,99	17,34 — 17,83

Au Tableau d'analyse de ce sel, Aq indique l'eau chassée à 100° . Nous trouvons un excès d'eau : ceci est facile à prévoir ; le sel a été simplement séparé rapidement de son eau mère par simple expression entre des feuilles de papier de soie, la substance analysée contenait un petit excès d'humidité : en essayant de dessécher le sel, on se serait exposé à analyser un produit effleuré.

Le sel octaédrique efflorescent de M. de Marignac a pour composition (trouvée), d'après une de ses analyses que nous prenons au hasard :

TuO^3	83
AzH^4O	4,05
H^2O	1,55
7 Aq	11,40
	100,00

On voit que sa composition se rapproche beaucoup de celui que nous signalons : il doit y avoir isomorphisme entre ces deux sels et l'acide tungstoborique.

Tungstoborate dipotassique,
 $9\text{TuO}^3, \text{Bo}^2\text{O}^3, 2\text{K}^2\text{O} + 13\text{Aq.}$

Ce sel peut être préparé par double décomposition en partant du tungstoborate de baryum : on peut aussi l'obtenir en traitant le paratungstate de potassium par un excès d'acide borique.

Pour le préparer, on porte à l'ébullition 5^{lit} d'eau dans une capsule de porcelaine, ou mieux de tôle émaillée, et l'on projette dans le liquide bouillant un mélange de paratungstate de potassium et d'acide borique (500^{gr} de paratungstate de potassium et 500^{gr} d'acide borique pur BoO^3H^3). Par refroidissement de la liqueur, il se dépose d'abord de l'acide borique, puis un sel en petites aiguilles (c'est le tungstoborate de potassium). Ensuite la liqueur se trouble, il se dépose des polyborates et des sels mal définis, mamelonnés, d'aspect caséeux, ou bien en croûtes cristallines, puis quelquefois un deuxième sel aciculaire.

Nous n'avons étudié que le premier sel obtenu : on peut le débarrasser aisément de l'acide borique qu'il renferme par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives : il y a identité complète entre le sel obtenu et le tungstoborate dipotassique préparé par voie de double décomposition.

Ce sel est fort soluble à chaud : sa solution saturée à 100° a une densité supérieure à 2. Il est beaucoup moins soluble à froid, et sa solubilité, quoique fort considérable, est bien moindre que celle des sels sodique et ammonique.

5 parties de sel se dissolvent dans 8 parties d'eau à la

température de 19° . Densité de la solution à 19° : 1,38. Il cristallise de sa solution saturée à chaud en aiguilles hexagonales, surmontées d'un pointement difficilement déterminable, vu ses faibles dimensions. Les faces du prisme sont couvertes de stries longitudinales très rapprochées, qui donnent lieu, quand on essaye de mesurer leurs angles au goniomètre, à de véritables franges de diffraction ayant une amplitude d'une quinzaine de degrés, accompagnant une image diffuse. Par l'évaporation spontanée, on obtient des prismes hexagonaux, plus facilement déterminables.

A première vue, on pourrait confondre ce sel avec le silicotungstate disodique; mais, outre que ce sel cristallise toujours, par concentration à chaud et refroidissement, en prismes mesurables, tandis que les cristaux du tungstoborate disodique, obtenus dans les mêmes conditions, sont toujours des aiguilles accolées longitudinalement, la forme cristalline est différente de celle du silicotungstate.

Ce sont des prismes hexagonaux, surmontés d'un pointement assez obtus (*fig. 3*) :

Angles.	Calculé.	Observé.
	⁰	⁰
M — M.....	120	120
M $\curvearrowright$ M.....	60	60
<i>b</i> ¹ $\wedge$ <i>b</i> ¹	»	136,40

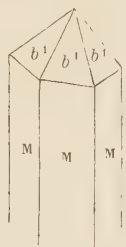
L'examen des caractères optiques, d'accord avec la mesure, prouve qu'il appartient à un système droit.

Ce sel se conserve bien à l'air. Ses cristaux paraissent s'effleurir très lentement dans le vide sec.

Séché à 100° , il perd très lentement son eau de cristallisation, sauf 2 molécules qui ne sont chassées qu'à une température supérieure à 220° .

Matière.	TuO ³ .	K ² SO ⁴ .	K ² O.	Aq à 160.
1. 2,531.....	2,034	0,348	0,188	0,203
2. 1,305.....	1,058	0,169	0,0914	0,101
3. 2,024.....	1,6192	0,2576	0,1393	0,1695
4. 3,516.....	»	0,449	0,2428	»

Fig. 3.



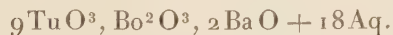
Perte par calcination et CO² chassé :

Matière.	CO ² .	Aq.	H ² O.
1. 2,1459.....	0,3106	0,1691	0,0338
2. 1,946.....	0,292	0,170	0,020
3. 2,530.....	»	»	0,037

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.			
			1.	2.	3.	4.
9 Tu O ³ ..	2088	80,93	80,37	81,23	80,00	»
2 K ² O...	188	7,28	7,43	6,93	6,88	6,90
2 H ² O...	36	1,39	1,33	1,02	1,42	»
11 Aq....	198	7,67	8,02	7,74	8,37	»
Bo ² O ³ ...	70	2,73	2,85	3,08	3,33	»
Total..	2580	100,00	100,00	100,00	100,00	»
9 CO ² ...	396	15,27	14,48	15,05		

Tungstoborate de baryum,



Il se présente sous forme d'octaèdres quadratiques, tantôt simples, tantôt basés, quand il se dépose au cours de

sa préparation, au sein d'une solution contenant une trace d'acide chlorhydrique et un excès de chlorure de baryum. Si l'on vient à le faire recristalliser dans l'eau pure, il se dépose alors sous forme de magnifiques cristaux atteignant parfois un volume énorme (nous en avons obtenu de cinq centimètres de côté), ayant l'apparence de cubo-octaèdres : ils portent les modifications a_1 , et les faces P et M du prisme primitif. C'est ce sel qui nous a servi à préparer l'acide tungstoborique, et les divers tungstoborates. Nous avons décrit précédemment son mode de préparation, aussi n'aurons-nous pas à y revenir ; mais, comme ce sel est très important, nous allons entrer dans quelques détails sur ses propriétés physiques.

Il est fort efflorescent : il s'effleurit sur le goniomètre pendant qu'on règle l'instrument ; cependant on peut le déterminer sans trop grande difficulté.

Un cristal transparent de tungstoborate de baryum, abandonné à l'air, ne s'effleurit pas exclusivement par la surface, comme le sulfate de sodium ; sa masse, au bout de quelques minutes, se sillonne de fissures, le cristal devient friable et, peu à peu, opaque. Ce sel est soluble à froid dans quatre fois son poids d'eau. Il se dissout à chaud dans moins de la moitié de son poids de ce dissolvant ; aussi peut-on le purifier très facilement par voie de cristallisation.

Pour cela, on ajoute peu à peu du tungstoborate de baryum à de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'un petit fragment de soufre nage à la surface, et on laisse refroidir. La cristallisation est très lente, car ce sel a beaucoup de tendance à former des solutions sursaturées. Il faut avoir soin de troubler la cristallisation en agitant la liqueur, dès que les premiers cristaux commencent à se déposer, de manière à obtenir des cristaux de petit volume, car les trop gros cristaux sont absolument impropres à l'analyse, et même aux préparations courantes : ils contiennent à peu

près la même dose d'impuretés que la liqueur dont ils proviennent.

Souvent le produit obtenu est fortement coloré en violet par un commencement de réduction : on fait disparaître cette teinte violette en redissolvant le sel dans l'eau, et ajoutant à la liqueur bouillante quelques gouttes d'acide azotique.

Le tungstoborate bibarytique présente la même forme cristalline que le métatungstate de baryum, et même, d'après quelques expériences, il semblerait y avoir isomorphisme ⁽¹⁾. Nous nous sommes assez longuement étendu sur ce genre d'isomorphisme pour ne pas avoir besoin d'y revenir.

Quand on n'a pas soigneusement purifié le tungstate de sodium servant à la préparation du tungstoborate de baryum, on obtient un produit qui est rarement pur. Il contient de 0, 1 à 0, 2 pour 100 de sesquioxyde de fer.

Ce sel, au premier abord, pourrait être confondu avec le silicotungstate de baryum : ce silicotungstate cristallise, en effet, en rhomboèdres basés, modifiés souvent par les faces d'un deuxième rhomboèdre, ce qui donne à ses cristaux l'aspect de cubo-octaèdre, mais alors l'axe de double réfraction est perpendiculaire à une des faces triangulaires ; dans le tungstoborate de baryum, au contraire, l'axe est perpendiculaire à la base P (*fig. 2*).

	Calculé.	Observé.
α^1 - P.....	123.32 ⁰ '	124 ⁰ '
α^1 - M.....	124.07	125.32
α^1 - α^1 ⁽²⁾	107.47	107.39
α^1 α^1 ⁽³⁾	112.55	* 112.55
M - P.....	90	* 90
$\alpha^1 \wedge \alpha^1$	67.05	* 67.05

⁽¹⁾ Voir la Note B.

⁽²⁾ Sur les angles.

⁽³⁾ Sur les côtés.

Il faut opérer aussi rapidement que possible, car les angles sont un peu variables : le cristal se gonfle en s'effleurissant, et, si on opère lentement, on peut observer des variations de 1° dans la valeur des angles, avant que les faces soient notablement ternies.

Ce sel peut être aussi obtenu en partant du paratungstate de sodium et de l'acide borique.

Nous avons fait de ce produit de nombreuses analyses, qui nous ont donné des résultats généralement très concordants.

Nous ne pouvons donner qu'un certain nombre d'entre elles.

Matière.	Tu O ³ .	Ba O ⁴ S.	Ba O.	Aq à 160°.
1. 2,069.....	1,5335	0,346	0,227	0,236
2. 2,248.....	1,600	»	»	0,252
2,0995.....	»	0,344	0,226	»
3. 1,891.....	1,414	»	»	»
2,4795.....	»	0,419	0,2749	0,288
4. 2,372.....	1,785	»	»	0,261
2,535.....	»	0,434	0,2848	0,279
5. 3,887.....	»	0,647	0,4246	»

Perte en acide carbonique et CO² chassé :

Matière.	Aq.	H ² O.	CO ² .
1,484.....	0,170	0,016	0,209
1,474.....	0,171	0,009	0,207
1,997.....	»	0,012	»
1,501.....	»	0,09	»

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.	Trouvé.			
		1.	2.	3.	4.
9 Tu O ³	2088 74,46	74,11	74,20	71,78	75,05
2 Ba O.....	306 10,91	10,97	10,76	11,09	11,23
H ² O.....	9 0,64	0,60	1,07	0,60	0,60
18 Aq.....	162 11,55	11,46	11,21	11,62	11,00
Bo ² O ³	35 2,43	2,86	2,76	1,97	2,22
Total.....	2812 99,99	100,00	100,00	100,00	100,00

Analyse n° 5. Ba O = 10,91.

9 CO ²	396 14,11	14,08	14,03	»	»
-------------------------	-----------	-------	-------	---	---

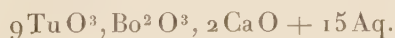
Ce sel ressemble fort par son aspect extérieur au métatungstate de baryum, dont il possède exactement la forme cristalline. Nous avons préparé et analysé du métatungstate de baryum suivant les indications de M. Scheibler; voici les résultats que nous avons obtenus :

	Calculé.	Trouvé.	
4 Tu O ³	74,74	74,42	} Moyenne de 4 analyses.
Ba O	12,22	12,45	
9 Aq.	13,04	13,19	
Total.	100,00	100,06	

Le métatungstate de baryum ne diffère donc pas bien sensiblement du tungstoborate du même métal par son acide tungstique. Pour l'eau et la baryte, la différence est assez notable; cependant, quand nous avons obtenu ce sel pour la première fois, nous l'avons confondu avec le métatungstate, et nous avons fait de nombreuses analyses avant d'être fixé sur sa composition.

Il diffère du métatungstate par sa stabilité en présence de l'eau froide qui décompose ce dernier, et par la stabilité de l'acide qu'on en extrait, acide qui peut sans inconvénient être évaporé à siccité, chauffé au-dessous du rouge, etc., tandis que l'acide métatungstique se décompose par simple évaporation au bain-marie, à partir d'un certain degré de concentration, et qu'il est absolument nécessaire de terminer l'opération dans le vide. Enfin la série des composés obtenus ne permet aucun doute : elle est essentiellement différente des métatungstates.

Tungstoborate de calcium

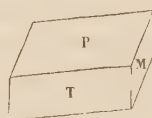


Ce sel, préparé directement par la dissolution du carbonate de calcium dans l'acide tungstoborique cristallise, de sa solution concentrée, presque sirupeuse et très dense,

en prismes anorthiques. Souvent ils sont groupés sous forme de houppes rayonnant d'un centre commun. Quelquefois ils ne présentent d'autres modifications que des troncatures sur les arêtes latérales du prisme. D'autres fois ils portent un pointement que leur texture feuilletée rend assez difficilement déterminable, et dont nous n'avons pu avoir encore de mesures satisfaisantes : ils redonnent les précédents par simple cristallisation. Nous ne donnons ici que la mesure des premiers.

Rarement ils présentent les formes du prisme primitif (*fig. 4*), sans aucune modification.

Fig. 4.



Plus souvent ils sont modifiés par les troncatures h_1 sur l'angle aigu.

	Trouvé.
M — T	61.22°
P — M	119.22°
P — T	46.20°

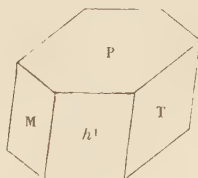
On trouve, pour les cristaux portant les modifications h_1 (*fig. 4 bis*) :

	Trouvé.
M — T	61.07°
M — h_1	51.49
T — h_1	69.01
P — T	46.20

La solution de tungstoborate de calcium est remarquable par sa grande densité : $D = 3,10$ environ. Il est

soluble à froid dans 10 pour 100 de son poids d'eau; la solution, légèrement concentrée à l'étuve et abandonnée au refroidissement, laisse déposer, au bout de vingt-quatre heures, une partie du sel en cristaux assez bien formés.

Fig. 4 bis.



Cette solution paraît dissoudre assez notablement le sulfate de calcium.

Quand on emploie, pour préparer le tungstoborate de calcium, de l'acide tungstoborique contenant de l'acide sulfurique, le sulfate de calcium ne se dépose que quand la solution est très concentrée, et, pour séparer entièrement, il est bon d'évaporer à siccité la masse et de reprendre par une très petite quantité d'eau. Le sel que nous avons analysé a été préparé avec de l'acide tungstoborique exempt d'acide sulfurique.

Matière.	TuO ⁴ .	CaSO ⁴ .	CaO.	Aq à 160°.
1. 1,801.....	1,450	0,191	0,0787	0,139
2. 1,076.....	0,885	»	»	»
3. 1,503.....	»	»	»	0,119
1,399.....	1,140	»	»	»

Perte par calcination et CO² :

Matières.	CO ² .	Aq.	Perte par calcination.
1. 2,376.....	0,362	0,178	0,077
2. 1,022.....	»	0,075	»
3. 1,161.....	0,181	»	0,0465

ou, en centièmes:

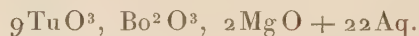
Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.		
			1.	2.	3.
9 Tu O ³	2088	82,21	81,66	82,24	81,56
2 Ca O.....	112	4,42	4,37	»	»
5 H ² O.....	90	3,54	3,24	»	4,05
10 Aq.....	180	7,08	7,71	7,34	7,88
Bo ² O ³	70	2,75	3,01	»	»
Total.....	2540	100,00	100,00	»	»

	Calculé.		Trouvé.	
			1.	2.
CO ² { 9 CO ²	396	15,59	15,28	15,51
12 CO ²	484	18,92	»	»

Comme l'on peut voir, le tungstoborate de calcium n'est pas entièrement décomposé par fusion avec le carbonate de potassium. Cela tient à ce que le tungstate de calcium n'est pas décomposé par fusion avec les carbonates alcalins. En traitant la masse fondue par l'eau, il reste un résidu insoluble, formé de tungstate de calcium. Semblable observation avait été faite par M. de Marignac, sur le silicotungstate bicalcique.

Le tungstoborate dicalcique ne peut dissoudre, à l'aide de la chaleur, une nouvelle proportion de carbonate de calcium.

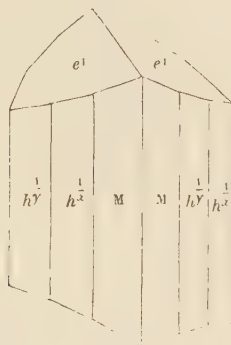
Tungstoborate de magnésium,



Ce sel, préparé à l'aide du tungstoborate de baryum et du sulfate de magnésium, cristallise de sa solution très dense, presque sirupeuse, en cristaux appartenant au système clinorhombique. Ces cristaux sont souvent assez difficiles à obtenir : ils présentent un grand nombre de

modifications, dont l'ensemble forme quelquefois une surface courbe, striée, ne donnant pas d'images (*fig. 5*).

Fig. 5.



Nos mesures nous ont donné les nombres portés au Tableau ci-après :

$e^1 - M$	83.19°
$e^1 - e^1$	120
$M - M$	150

plus un très grand nombre de facettes latérales, appartenant probablement aux modifications h^1 , h^2 , h^3 .

$$h^1 - h^2 = 166,$$

$$h^2 - M = 170^\circ.$$

environ.

En même temps que ces cristaux, on obtient d'autres cristaux presque tabulaires, portant les faces M , g^1 et e^1 (*fig. 6*).

Angle $e^1 - e^1$	120°
$M - M$	30°

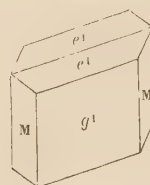
Nous n'avons pas fait d'analyse complète de ce sel ; nous n'y avons dosé que la magnésie et l'eau.

Matière.	$P^2O^5TuO^3$.	$(MgO)^2$.	Mg O.	Aq à 165°.
1,459.....	»	0,1138	0,0417	0,1672

Dessiccation et perte par calcination et CO^2 :

Matière.	Aq à 165.	CO^2 .	H^2O au rouge.
1,8561.....	0,189	0,3349	0,0632

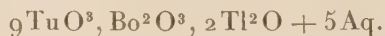
Fig. 6.



Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
9 TuO^3	2088	79,27	»	»
2 Mg O.....	80	3,03	2,86	»
5 H^2O	90	3,41	3,39	»
17 Aq.....	306	11,61	11,53	11,77
Bo^2O^3	70	2,68	»	»
Total.....	2634	100,00	»	»
CO^2 11 CO^2	484	18,37	18,04	»

On voit que, comme dans les expériences de M. Mari-gnac, le tungstate de magnésium est à peu près complètement décomposé par fusion avec les carbonates alcalins.

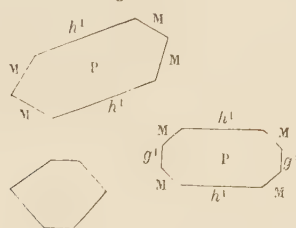
Tungstoborate de thallium



Ce sel se présente sous forme de petites paillettes cristallines, qui au microscope apparaissent sous forme de tables rectangulaires, portant sur les angles des facettes inclinées à 45° sur les faces latérales du prisme (*fig. 6 bis*). Elles présentent les faces P, M, g^1 et h^1 ; examinés au micro-

scope polarisant, ces cristaux donnent les hyperboles et les lemniscates caractéristiques des cristaux à deux axes; ils appartiennent par suite au système du prisme orthorhombique. Il a été préparé en décomposant le tungstoborate dibarytique par le sulfate de thallium; il est peu so-

Fig. 6 bis.

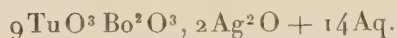


luble à chaud, presque insoluble à froid, et se dépose par refroidissement sous forme de paillettes cristallines brillantes. Nous n'en avons fait qu'une seule analyse, encore est-elle incomplète; nous n'y avons pas dosé le thallium.

Matière.	TuO ³ .	Aq à 160.	Perte par calcination.
1,160.....	0,794	0,013	»
1,075.....	»	0,010	0,021

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
9 TuO ³	2088	67,62	68,70	»
2 Tl ² O.....	848	27,39	»	»
3 H ² O.....	36	2,27	1,95	0,93
2 Aq.....	54	1,12	1,12	»
Bo ² O ³	70	1,64	»	»
Total.....	3096	100,00	»	»

Tungstoborate d'argent,

Poudre cristalline, d'un blanc légèrement jaunâtre, obtenue en décomposant le tungstoborate de baryum par une solution de sulfate d'argent. Ce produit est très peu soluble à froid; il se dépose sous forme de croûtes très adhérentes aux parois des vases dans lesquels on fait sa préparation. Au microscope, il présente l'aspect de tables carrées, que leurs propriétés optiques démontrent appartenir au système régulier.

L'anhydride tungstique a été dosé dans ce sel par la méthode générale ci-dessus décrite; quant à l'argent, il a été déterminé à l'aide d'une liqueur titrée chlorhydrique.

1^{gr}, 449 de sel pris exige, pour la précipitation complète de l'argent, 19^{cc} d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique précipitant 0^{gr}, 01061 d'argent par centimètre cube, ce qui correspond à 0^{gr}, 01138 d'oxyde d'argent pour le même volume et à 0^{gr}, 2162 d'oxyde d'argent pour les 19^{cc} de liqueur titrée employée.

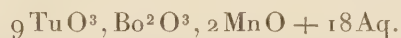
Matière.	Tu O ³ .	Aq chassée à 160°. H ² O.
1,161.....	»	0,026 0,076
1,345.....	0,9699	0,038 »

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
			1.	2.
9 Tu O ³	2088	72,66	»	72,11
2 Ag ² O	464	16,14	»	14,90
10 H ² O	180	6,25	»	6,52
4 Aq	72	2,51	2,23	2,82
Bo ² O ³	70	2,44	»	3,65
Total	2874	100,00	»	100,00

On peut calciner le tungstoborate d'argent avec ménagement au rouge sombre, sans lui faire perdre une notable portion de son oxygène : le sel jaunit par la calcination, presque toujours il présente une teinte grisâtre dans les parties de la masse qui touchent à la capsule ; cette teinte jaune grisâtre est due à un commencement de décomposition ; nous donnons, pour la perte par calcination, le nombre qui nous a paru le plus digne de confiance, vu l'état de la matière après calcination.

Tungstoborate de manganèse,



Sel en très beaux cristaux roses, probablement orthorhombiques ; nous n'avons pu en déterminer la forme cristalline ; les cristaux perdent leur éclat dès qu'on essaye de les séparer de leur eau mère. Ces magnifiques cristaux roses ne peuvent être conservés ; ils paraissent fondre à la température moyenne de l'été, surtout en présence d'une trace d'eau mère, et subir, en fondant, une décomposition moléculaire. Leur solution présente une teinte rose très riche, et est remarquable par sa très grande densité (3,15 à la température de 19°, non corrigé) ; aussi la tourmaline rose flotte-t-elle à la surface de cette liqueur.

Comme on peut le prévoir, d'après la densité de la solution, la solubilité du sel est excessive ; il se dissout à 19° dans 13 pour 100 de son poids d'eau. Il devient blanc par la dessiccation et jaune par la calcination.

Matière.	TuO ³ .	Mn ³ O ⁴ .	MnO.	Aq à 160°.	H ² O.
1. 1,461...	1,162	»	»	0,132	»
2. 2,0012..	»	0,123	0,115	0,189	»
3. 2,266...	»	»	»	0,188	0,071

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.		
			1.	2.	3.
9 Tu O ³	2088	79,57	79,39	»	»
2 Mn O.....	142	5,41	5,74	»	»
5 H ² O.....	90	3,43	3,43	»	»
13 Aq	234	8,92	9,04	9,49	9,09
Bo ² O ³	70	2,67	2,40	»	»
Total	2624	100,00	100,00	»	»

Tungstoborate de cuivre



Beau sel en cristaux, probablement anorthiques, d'un bleu pâle. Il est excessivement soluble dans l'eau; à 20°, 25 parties d'eau dissolvent 100 parties du sel.

Sa solution est très dense, mais sa densité ne dépasse pas 2,6; elle ne paraît pas augmenter avec la température.

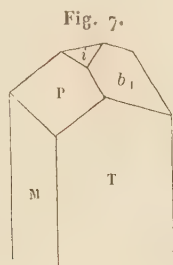
Desséchée à l'étuve, cette solution donne une masse cristallisée qui s'effleurit à 100° en une poudre bleuâtre. A 165°, il perd à peu près 14 de ses 19^{mol} d'eau de cristallisation et devient blanc.

Quoique assez nets, ses cristaux sont assez difficilement déterminables; ils sont en général fort groupés et enchevêtrés sous forme de croûtes cristallines, et jamais nous n'avons pu obtenir un cristal complet.

M — T.....	79° environ
M — P.....	132,15
P — b ₁	92,20
b ₁ — M.....	40,40

Quelques cristaux portent, en outre, une petite facette *i*, que son manque d'éclat nous a toujours empêché de déterminer.

Pour effectuer l'analyse de ce sel, nous avons dosé séparément le cuivre et l'anhydride tungstique. Le cuivre a été précipité à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammo-



niaque; le protosulfure a été calciné en atmosphère réductrice, après mélange, avec six à sept fois son poids de soufre *chimiquement* pur et pesé.

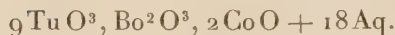
L'anhydride tungstique a été dosé sur un deuxième échantillon.

Matière.	TuO ³ .	Cu ² S.	CuO.	Aq à 165°.	H ² O.
1. 1,182..	0,9348	»	»	0,107	»
2. 1,466..	»	»	»	0,139	0,053
3. 1,643..	»	0,099	0,099	0,157	»

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
9 TuO ³	2088	78,53	79,08
2 CuO.....	159	5,98	6,02
5 H ² O.....	90	3,38	3,61
14 Aq.....	252	9,48	9,38
Bo ² O ³	70	2,63	1,91
Total.....	2659	100,00	100,00

La quantité d'eau portée au Tableau d'analyse est la moyenne des trois dosages indiqués.

Tungstoborate de cobalt,

Ce sel a été préparé par la double décomposition du sulfate cobaltique et du tungstoborate dibarytique; on obtient ainsi une solution rouge-groseille excessivement dense; c'est le plus dense des liquides transparents connus, après l'éthylate de thallium, si bien étudié par M. Lamy, et c'est le plus dense des liquides connus miscibles à l'eau sans décomposition. La densité de la solution à 19° est 3,36-3,37. Un échantillon d'olivine est presque en équilibre dans un pareil liquide; il met un quart d'heure à descendre au fond d'un tube de quelques centimètres; malheureusement, cette solution est beaucoup trop colorée pour pouvoir servir à l'analyse mécanique des roches; elle présente une teinte rouge tellement prononcée que, sous une épaisseur de quelques centimètres, elle éteint à peu près toute radiation lumineuse.

La densité 3,36 que nous donnons ci-dessus n'est pas la densité de la solution amenée à saturation; par une évaporation ménagée dans le vide, on peut l'amener à une densité encore supérieure: nous n'avons pas étudié en détail cette question; car ce liquide, vu sa coloration, n'est susceptible d'aucune application pratique. Par évaporation dans le vide sec, cette solution devient presque sirupeuse; il se forme à la surface une croûte cristalline efflorescente, au-dessous de laquelle s'effectue la cristallisation.

Les cristaux de tungstoborate de cobalt sont assez difficiles à obtenir; il faut opérer sur de très grandes masses de solutions pour en obtenir d'assez bien formés. Ils sont assez difficilement déterminables et souvent groupés, à formes arrondies. Une fois même, nous avons obtenu une macle adventive tout à fait analogue à celle du gypse. Ils appartiennent au système du prisme clinorhombique et

sont assez difficiles à déterminer par suite des irrégularités que présentent leurs faces.

Voici les angles que nous avons pu observer et l'indication des notations probables des faces (*fig. 5 bis*) :

M — M.....	60°
$g^1 — e^1$	112.40
M — g^1	120
$e^1 — e^1$	134 environ.

Les angles plans de la face g_1 sont voisins de 90°. Il est d'ailleurs à remarquer que, malgré leur éclat et leur aspect quasi adamantin, la plupart des borotungstates sont assez malaisés à déterminer au goniomètre.

Pour déterminer le cobalt dans ce sel, nous avons employé le procédé de Pisani (précipitation à l'état de pyrophosphate de cobalt). L'anhydride tungstique a été déterminé par un dosage séparé. Le sel décrépite très vivement quand on le chauffe vers 100°; aussi faut-il avoir soin de le pulvériser avant de le dessécher. Ses cristaux, rouge-groseille, deviennent violets par la dessiccation à 165°, et bleu pâle par la dessiccation.

L'analyse de ce sel nous a donné les nombres suivants :

Matière.	TuO ³ .	2 CoO, P ² O ⁵ .	CoO.	Aq.
1,227.....	»	»	»	0,112
1,068.....	0,8502	0,103		

Perte par calcination :

Matière.	Eau à 165°.	Perte par calcination.
1,251.....	0,111	0,051

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.	Trouvé.	
9 TuO ³	2088	79,34	79,60 »
2 CoO.....	150	5,69	5,28 »
5 H ² O.....	90	3,42	4,07 »
13 Aq.....	234	8,89	8,85 9,13
Bo ² O ³	70	2,66	2,19 »
Total.....	2632	100,00	100,00

Tungstoborate de nickel,

Sel en prismes vert-pomme, d'une teinte assez foncée, probablement clinorhombiques. Ils sont à peu près indéterminables ; la plupart des faces sont courbes et, par suite, ne donnent aucune image. Sa solution, saturée à 19°, possède une densité de 3,32-3,34. Elle est fortement colorée en vert, et, sans être trop intense, cette teinte est cependant assez prononcée pour que l'on ne puisse se servir de ce liquide pour la séparation mécanique des éléments constitutifs des roches. Elle renferme alors environ 9 parties d'eau pour 91 parties de sel cristallisé, comme la solution de tungstoborate de cobalt, de densité 3,36, et ne fournit qu'une masse confuse quand l'on essaye de la faire cristalliser dans le vide. Elle donne des cristaux mieux formés quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée à l'air libre.

Il paraît pouvoir cristalliser en toutes proportions et, par suite, être isomorphe avec le sel de cobalt.

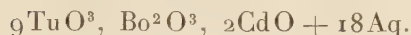
Il fond dans son eau de cristallisation vers 80°, et donne alors un liquide vert foncé dont la densité est supérieure à 3,6.

Il a été analysé par le même procédé que le tungstoborate de cuivre :

Matière.	TuO ³ .	NiS.	H ² O		
			NiO.	Aq à 165°. par calcination.	
1,185.....	0,937	0,082	0,0675	»	»
1,440.....	»	»	»	0,124	0,064

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
9TuO ³	2088	79,34	79,07
2NiO.....	150	5,69	5,69
5H ² O.....	90	3,42	4,44
13Aq.....	234	8,89	8,61
Bo ² O ³	70	2,66	2,19
Total.....	2632	100,00	100,00

Tungstoborate de cadmium,

Tables ou octaèdres orthorhombiques, excessivement solubles dans l'eau. 100 parties du sel se dissolvent à 17° dans moins de 8 parties d'eau.

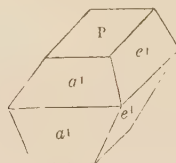
Il cristallise très aisément par évaporation de sa solution dans le vide. Exposée à l'air libre, elle cristallise par évaporation spontanée. Légèrement concentrée à chaud et abandonnée dans un endroit frais, elle abandonne, par simple refroidissement, des prismes anorthiques modifiés par des troncatures sur les arêtes latérales et appartenant à un sel renfermant une moindre proportion d'eau de cristallisation que les cristaux tabulaires ou octaédriques du système orthorhombique.

La solution saturée de tungstoborate de cadmium est d'un beau jaune clair, présentant la teinte de la belle huile d'olive. Sa densité à 19° est 3,281 (non corrigé) : le pyroxène des Açores flotte à la surface de la solution.

Tel quel, ce liquide peut servir à effectuer un grand nombre d'analyses immédiates de roches. Si on l'évapore doucement par concentration au bain-marie, il augmente de densité : quand on arrête la concentration au moment où un fragment de péridot nage à la surface et qu'on laisse refroidir, on obtient une abondante cristallisation. On peut ainsi, par concentrations successives, faire cristalliser la liqueur jusqu'à la dernière goutte. Simplement égouttés sur un entonnoir, ces cristaux fondent dans les eaux de cristallisation et la petite quantité d'eau mère qui les imprègne, à une température comprise entre 75° et 80°, en donnant un liquide de densité supérieure à 3,6. La solution de tungstoborate de cadmium est éminemment propre à l'analyse mécanique des roches ; on trouvera plus loin des indications sur ses applications. Ce sel cristallise en tables ou en octaèdres orthorhombiques,

par évaporation spontanée ou dans le vide ; ils sont souvent striés et portent des faces courbes qui les rendent très difficilement déterminables. Ces octaèdres orthorhombiques se confondent entièrement avec des octaèdres quadratiques (*fig. 8*).

Fig. 8.

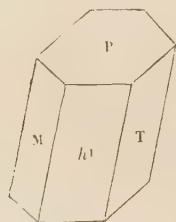


P — a^1	121.00° environ.
a^1 — a^1	118.00 —
$a^1 \wedge a^1$	62.00 —
P — e^1	121.00
a^1 — e^1	108.00

Tels sont les angles des cristaux octaédriques.

Ces nombres concordent, aussi bien que le permet la difficulté des mesures, avec les résultats calculés.

Fig. 8 bis.



Par évaporation et refroidissement, la solution de tungstoborate de cadmium donne un deuxième hydrate cristallisé en prismes anorthiques, modifiés sur les angles

par les faces h_1 ; angle de la base sur l'axe : $46^{\circ}45$ (*fig. 8 bis*). Il paraissent isomorphes avec le sel de calcium. On trouve quelquefois aussi des cristaux bacillaires, presque complètement arrondis, et, pendant le refroidissement, il se dépose aussi des cristaux tabulaires, par suite de l'évaporation de la liqueur. Les cristaux en forme de prismes anorthiques hexagonaux paraissent se former aussi par fusion et refroidissement à 75° .

Nous n'avons fait de ce sel qu'une seule analyse, encore n'y avons-nous pas dosé le cadmium; cependant la composition de ce produit nous paraît hors de doute.

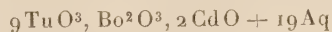
Matière.	TuO ³ .	Perte	
		Aq.	par calcination.
1,074.....	»	0,104	0,039
2,217.....	1,675	0,202	»

ou, en centièmes :

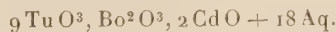
Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
9TuO ³	2088	76,26	75,77	»
2CdO.....	256	9,36	»	»
5H ² O.....	90	3,28	3,72	»
13Aq.....	234	8,54	9,11	9,69
Bo ² O ³	70	2,56	»	•
Total....	2738	100,00		

On remarquera que dans cette analyse la proportion d'eau trouvée est un peu plus forte que la quantité calculée. Dans l'un des dosages d'eau, la différence s'élève, pour l'eau chassée à 165° , à près d'une molécule : ceci est peut-être dû à ce que le tungstoborate de cadmium ne perd que très difficilement son eau par l'exposition à l'air libre. On ne peut tenter de le dessécher dans le vide sec, car alors il s'effleurit.

Quoi qu'il en soit, sa formule pourrait être aussi bien



que



Tungstoborate de plomb.

Ce sel a été préparé en faisant réagir l'acide tungstoborique sur le carbonate de plomb. Il forme des paillettes cristallines très éclatantes et très réfringentes, appartenant au système du prisme clinorhombique.

Les axes optiques sont très écartés et dirigés suivant la grande diagonale g_1 . Un clivage très facile paraît exister suivant cette grande diagonale.

Ces cristaux paraissent présenter tout un système de macles intérieures; au microscope polarisant, on voit les lemniscates striées et discontinues.

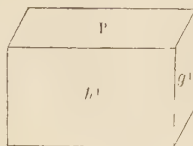
La solubilité de ce sel dans l'eau n'est pas très grande. Ce liquide paraît le décomposer: il se dépose une poudre blanche, probablement un métatungstate de plomb insoluble, quand on laisse refroidir sa solution chaude. Le liquide contient en solution un sel de plomb de composition différente de celle du sel primitif; il contient moins de plomb et plus d'acide tungstique.

On évite cette décomposition en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide azotique.

Nous avons obtenu un autre sel de plomb en soumettant à l'évaporation spontanée un mélange de solutions concentrées de tungstoborate monosodique et d'azotate de plomb. Il s'est alors produit des cristaux bacillaires, groupés, qui nous ont paru renfermer, outre l'acide tungstoborique et le plomb, de la soude et de l'acide azotique. Il est impossible de les purifier par cristallisation, car l'eau les décompose; aussi n'avons-nous pas poussé plus loin leur étude.

L'observation cristallographique du tungstoborate de plomb nous a donné les nombres suivants (*fig. 9*) :

Fig. 9.



	Trouvé.	Calculé.
P — g^1	90.00'	90.00'
P — h^1	90.00	90.00
M — h^1	93.30	93.30

Ces mesures se rapportent aux cristaux du sel non altéré par des cristallisations successives dans l'eau pure. Ce dernier nous a fourni des cristaux très voisins du précédent :

	Trouvé.	Calculé.
P — g^1	90.00'	90.00'
P — h^1	90.00	90.00
M — h^1	91.50	91.50

	H ² O				
Matière.	TuO ³ .	PbSO ⁴ .	PbO.	Aq à 165°. par calcination.	
1. { 1,1337..	0,853	»	»	0,0690	»
1. { 1,560...	»	0,316	0,2325	0,100	»
1. { 1,482...	»	»	»	0,091	0,037
2. 1,085...	»	0,208	0,153	0,0722	»
3. 1,697...	»	0,325	0,239	»	»
4. 1,465...	»	0,280	0,206	»	»
5. 2,445...	»	0,473	0,348	0,151	»

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.				
			1.	2.	3.	4.	5.
9 TuO ³	2088	74,04	75,22	»	»	»	»
2 PbO.....	446	15,81	14,90	14,10	14,09	14,06	14,23
9 Aq.....	162	5,74	6,06	6,13	6,39	»	6,17
3 H ² O.....	54	1,91	2,49	»	»	»	»
Bo ² O ³	70	2,48	1,33	»	»	»	»
Total....	2820	99,98	100,00				

Le sel, objet de l'analyse 4, avait subi une cristallisation dans l'eau acidulée par une goutte d'acide azotique. Les produits 2, 3, 4, 5 avaient subi deux cristallisations, pendant lesquelles il s'était séparé un produit floconneux, soluble dans l'acide azotique, ayant toutes les propriétés que M. Scheibler assigne au métatungstate de plomb.

Tungstoborate d'uranium



Il a été préparé par la double décomposition du sulfate d'uranium et du tungstoborate de baryum. On a ainsi obtenu une solution d'un beau jaune, présentant la fluorescence propre aux sels d'urane, qui a été concentrée par l'évaporation jusqu'à ce qu'un morceau de tourmaline rose, de densité 3,12, flottât à la surface de la solution refroidie, puis la masse a été abandonnée dans le vide sec. Il s'est formé un magma sirupeux, qui a été étendu d'eau, additionné d'acide chlorhydrique et soumis de nouveau à l'évaporation dans le vide. Il s'est déposé alors un sel en croûtes cristallines, formées de l'enchevêtrement de masses sphéroïdales radiées, qui a été purifié par cristallisations successives. Ce sel est excessivement soluble dans l'eau, et sa solution est très dense (densité supérieure à 3,10).

Pour l'analyser, on l'a traité après dissolution dans l'eau par l'azotate mercurieux. Le précipité de tungstoborate mercurieux a été séparé par filtration, et traité comme il a été dit ci-dessus pour le dosage de l'acide tungstique. Le liquide a été traité par un courant d'hydrogène sulfuré pour en séparer le mercure, puis évaporé à siccité, et l'uranium dosé à l'état de sous-oxyde d'uranium U^3O^4 . Ce procédé n'est pas absolument rigoureux, mais donne pour ce métal des résultats d'une approximation très suffisante.

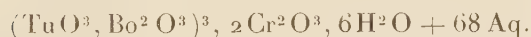
Matière.	Tu O ³ .	U ³ O ⁴ .	U ² O ³ .	Aq à 165.	H ² O par calc.
2,339.....	1,737	0,3315	0,337	0,167	»
1,463.....	»	»	»	0,106	0,042

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
			1.	2.
18 Tu O ³	4176	73,07	74,25	»
3 U ² O ³	864	15,10	14,39	»
7 H ² O.....	126	2,20	2,87	»
23 Aq.....	414	7,24	7,25	7,14
Bo ³ O ³	140	2,39	1,24	»
Total.....	5720	100,00	100,00	»

L'analyse de ce composé laisse fort à désirer, par suite des difficultés que présentent la séparation et le dosage de l'uranium; cependant on peut voir que la formule proposée offre un certain degré de vraisemblance.

Tungstoborate chromique



Petites lamelles rhomboïdales violacées, indéterminables, très efflorescentes, agissant très vivement sur la lumière polarisée. Ce sel est tellement efflorescent qu'il est impossible de le séparer de son eau mère : il faut le dessécher entre des doubles de papier buvard et l'enfermer dans un flacon bien bouché.

Exposé à l'air, il s'effleurit en une masse verdâtre. Sa solution est très dense ($D = 2,80$), d'un vert noirâtre, cristallisant facilement par l'évaporation spontanée à l'air libre.

Matière.	Tu O ³ .	Cr ² O ³ .	Aq à 165°.	H ² O par calcin.
1,507.....	»	»	0,184	0,061
1,812.....	1,410	0,0583	0,221	»

La quantité d'eau chassée à 165° correspond à 59 mo-

lécules environ ; 15 molécules d'eau ne portent qu'au rouge.

Ce sel devient d'un blanc verdâtre par dessiccation et jaune par la calcination.

Les nombres trouvés correspondent à la composition centésimale exprimée par le Tableau suivant :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
27 Tu O ³	6264	77,21	77,34
2 Cr ² O ³	306	3,77	3,22
15 H ² O.....	270	3,33	4,00
59 Aq.....	1062	13,09	12,14
3 Bo ² O ³	210	2,59	3,30
Total.	8112	99,99	100,00

Tungstoborate d'aluminium



Sel en petits cristaux, d'apparence rhomboédrique, indéterminables, agissant très vivement sur la lumière polarisée. Il cristallise très difficilement au sein d'une solution presque sirupeuse, en une sorte de magma dont on peut séparer les cristaux en comprimant la masse entre des feuilles de papier buvard. Sa composition paraît différer de celle du sel de chrome : ils ne renferment pas la même quantité d'eau d'hydratation, autant du moins que nous avons pu en juger, car le sel de chrome, étant efflorescent, a été analysé après simple essorage de la masse entre des feuilles de papier de soie.

Matière.	Tu O ³ .	Al ² O ³ .	Aq à 165°.
1,286.....	1,036	0,040	0,1312
2,1243.....	»	»	0,215

H² O par calcination :

Matière.	CO ² .	Aq.	H ² O.
1,858.....	0,340	0,199	0,0788

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
27 Tu O ³	6264	79,79	80,58	»
2 Al ² O ³	206	2,63	3,11	»
45 Aq.....	810	10,32	10,20	10,71
20 H ² O.....	360	4,58	4,24	»
3 Bo ² O ³	210	2,68	1,87	»
Total.....	7850	100,00	100,00	»

Tungstoborate mercureux,



Poudre jaune pâle, très dense, obtenue en précipitant une solution d'un tungstoborate soluble par l'azotate mercureux. Au microscope polarisant, on voit que cette poudre est formée d'une masse de petits cristaux qui s'éteignent parallèlement à l'axe.

Nous n'avons pu faire l'analyse complète de ce composé : nous y avons simplement dosé le mercure par distillation avec de la chaux sodée, l'anhydride tungstique par calcination et traitement à l'acide fluorhydrique dans l'appareil de Laurent.

Une calcination avec du carbonate de potassium sec nous a donné la perte totale en mercure, oxygène, acide carbonique et eau. De ces indications, nous avons déduit la formule proposée, qui est loin d'être établie avec certitude.

Le tungstoborate mercureux est, sinon complètement insoluble dans l'eau, du moins à peu près insoluble : sa solubilité dans ce liquide est de l'ordre de celle du carbonate de baryum.

Il est un peu plus soluble dans une solution azotique très étendue et froide (sa solubilité est alors $\frac{1}{20000}$), et à peine dissous en présence de l'azotate mercureux. Son véritable dissolvant est l'acide azotique, de densité 1,42,

bouillant : il en dissout $\frac{4}{1000}$; le sel se dépose par refroidissement sous forme de petits cristaux adhérents aux parois des vases. Desséché à 100° , le sel devient jaune. Si la dessiccation a lieu à une température plus élevée, il prend une teinte d'un jaune orangé.

L'analyse de ce sel nous a donné les résultats suivants :

Matière.	Tu O ³ .	Hg.	Hg ² O.	Aq à 165°.
2,178.....	1,258	»	»	0,024
3,020.....	»	1,012	1,052	»

Perte par calcination avec K² CO³ :

Matière.	CO ² + Hg ² O + Aq chassé.
1,974.....	1,055

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
9 Tu O ³	2088	57,08	57,80
3 Hg ² O.....	1248	34,11	34,71
14 Aq.....	252	6,85	»
Bo ² O ³	70	1,96	»
Total.....	3658	100,00	»

11 CO² + 3 Hg² O + 14 Aq. 992 54,23 53,44

Tels sont les composés de l'acide tungstoborique que nous avons préparés et analysés.

Nous avons en outre préparé un certain nombre de sels que nous allons décrire sommairement.

Tungstoborate de lithium.

Sel très difficilement cristallisable : par l'évaporation spontanée dans le vide sec, sa solution donne de gros cristaux, d'aspect clinorhombique.

Il est excessivement soluble dans l'eau. Sa solution possède une densité voisine de 3.

Tungstoborate de zinc.

Aiguilles brillantes, enchevêtrées, probablement clinorhombiques. Comme tous les sels de la série magnésienne, il est excessivement soluble dans l'eau. La densité de sa solution atteint 3,15.

Tungstoborate de didyme.

Octaèdres roses; plus souvent ce sel se présente en octaèdres basés.

Tungstoborate cérique.

La solution de ce sel possède une densité supérieure à 3. Il paraît incristallisable: quand on soumet sa dissolution à l'évaporation spontanée, elle abandonne des masses molles, en forme de chou-fleur, dont il est impossible d'extraire aucun produit défini.

Tungstoborate ferrique.

Ce sel est très difficilement cristallisable: sa solution, de couleur rouille très foncée, est très dense ($D = 3$ environ), mais tellement colorée qu'elle n'est susceptible d'aucune application.

Tungstoborate ferreux.

Ce sel ne paraît pas pouvoir être préparé à l'état de pureté: par la réaction du sulfate de protoxyde de fer sur le tungstoborate dibarytique, il se forme bien du tungstoborate ferreux, mais le protoxyde de fer réagit sur l'acide tungstique, la liqueur bleuit, et il se forme une très forte proportion d'oxyde bleu de tungstène, qui reste dissous, probablement à l'état de combinaison complexe.

Tungstoborate mercurique.

Ce sel est très soluble, mais sa solution ne paraît pas posséder une densité considérable. Il paraît cristalliser assez facilement. Il a été préparé par l'action de l'acide tungstoborique en excès sur l'oxyde jaune de mercure.

Tungstoborate de strontium.

Composé beaucoup plus soluble que le sel correspondant de baryum. Il n'a pas été autrement examiné.

Tungstoborate antimonieux et antimonique.

L'acide antimonieux et l'acide antimonique se dissolvent à l'ébullition dans une solution d'acide tungstoborique. Il se forme des composés cristallisables, qui paraissent jouer le rôle d'*acides minéraux complexes ternaires*. Nous n'avons qu'effleuré l'étude de ces composés.

SUR LA CAPACITÉ DE SATURATION DE L'ACIDE
TUNGSTOBORIQUE.

L'acide tungstoborique paraît devoir être considéré comme bibasique. Il tend à former, le plus souvent, des sels à deux molécules de base. Nous n'avons pu obtenir qu'un sel à trois molécules, le tungstoborate mercurieux; encore convient-il de faire observer que l'existence de ce sel ne prouve rien, vu la tendance de l'oxyde mercurieux à former des sels basiques.

Les tungstoborates tribasiques des autres métaux paraissent ne pas exister. Quand on ajoute un petit excès de potasse ou de soude à du tungstoborate dipotassique ou à du tungstoborate disodique et qu'on porte à l'ébullition, il se forme un paratungstate, et il reste souvent du tungstoborate inaltéré.

La détermination de la capacité de saturation de l'acide tungstoborique est fort incertaine, tout comme celle des silicotungstates.

Les tungstoborates communiquent à la teinture de tour-
nesol une teinte d'un rouge vineux très faible. La moindre
goutte d'une liqueur alcaline titrée très étendue rétablit
immédiatement la couleur bleue, mais quelques secondes
après la coloration rougeâtre reparait. Après addition d'une
proportion considérable de bases, la teinte violacée ou
rouge vineux ne reparait qu'au bout d'un temps de plus
en plus long, en sorte qu'on ne saurait dire quand la
réaction est terminée.

Les tungstoborates à deux molécules de bases représen-
tent pour nous les sels neutres, car si ces sels décomposent
très facilement les carbonates alcalins, ils sont sans action
à froid sur les carbonates de calcium et de baryum, et, en
général, sur les carbonates insolubles. A l'ébullition, leur
solution ne décompose pas non plus ces carbonates, à
moins qu'on ne prolonge indéfiniment l'opération, auquel
cas il se forme un tungstate neutre insoluble, et une portion
du sel primitif, non décomposée, reste dans la liqueur.

DE L'USAGE DES TUNGSTOBORATES EN SOLUTION, ET SPÉCIALE-
MENT DE L'EMPLOI DE LA SOLUTION DE TUNGSTOBORATE DE
CADMIUM POUR L'ANALYSE MÉCANIQUE DES ROCHES.

L'analyse mécanique des roches, base de la science
pétrographique, est d'origine essentiellement française :
elle est due à Berthier, qui, avec des moyens bien impar-
faits et quelque sorte rudimentaires, a classé un grand
nombre de roches d'après leurs éléments minéralo-
giques.

De nos jours la pétrographie a fait de très grands pro-
grès, grâce aux travaux de M. Fouqué, professeur au Col-
lège de France et aux recherches de MM. les professeurs

Rosenbusch, de Heidelberg, et Zirckel, de Leipzig; les procédés d'analyse mécanique ont été perfectionnés, la Micrographie et surtout la Micrographie optique sont venues au secours de l'analyse chimique.

On doit à M. Thoulet, alors préparateur au Collège de France et aujourd'hui chargé de cours à la Faculté des Sciences de Nancy, un procédé qui a rendu de notables services pour l'analyse élémentaire des roches : il consiste à employer, pour effectuer le triage mécanique des éléments, une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, en d'autres termes une solution d'iodomercurate de potassium $\text{Hg I}^2, \text{KI}$.

Un pareil liquide, saturé, présente une densité de 2,77, et permet d'effectuer un certain nombre de séparations, celle du quartz et des divers feldspaths par exemple.

M. Goldschmidt, de Stuttgart, a fait de la liqueur de M. Thoulet l'objet d'une étude spéciale des plus approfondies, et a démontré qu'on pouvait, en opérant avec des précautions minutieuses, obtenir, à l'aide d'une solution d'iodomercurate de potassium suffisamment concentrée, une liqueur de densité 3,17 à 17°. Mais il faut pour cela s'astreindre à tout un ensemble de précautions qu'il n'est pas toujours facile d'observer, faute de temps : pratiquement, il est très difficile d'atteindre la densité 2,90.

M. Church, savant anglais qui a appliqué en Angleterre la liqueur d'iodures à la séparation mécanique des roches, à l'époque où M. Thoulet faisait en France ses premières recherches et sans avoir connaissance de ses travaux, n'a jamais pu dépasser la densité 3,01, encore ne l'obtenait-il qu'avec beaucoup de difficultés.

Il était donc excessivement important d'obtenir un liquide de densité supérieure : il suffisait de gagner quelques dixièmes pour séparer la plupart des minéraux habituels, sauf les minerais.

M. Fouqué a bien voulu attirer notre attention sur cette

question, et nous a engagé à étudier les densités de nos solutions, dont quelques-unes lui paraissaient devoir nous permettre de pousser un peu plus loin la séparation des minéraux.

De toutes les solutions denses que nous avons obtenues, celle de tungstoborate de cadmium nous paraît la plus apte à l'analyse immédiate des roches.

Sa densité est 3,281; elle présente à peu près la teinte de la belle huile d'olive, est assez mobile, quoique un peu sirupeuse (elle présente à peu près la cohésion de l'acide sulfurique du commerce), enfin sa préparation est des plus faciles, très peu coûteuse, et elle est loin de présenter les propriétés toxiques de la liqueur d'iodures : cette dernière est extrêmement vénéneuse et attaque les doigts à la façon d'un véritable cautère. Il n'en est pas ainsi de celle que nous proposons ; on doit cependant la manier avec quelques précautions, les composés du tungstène étant en général vénéneux, et les tungstoborates possédant une saveur horriblement amère et tenace, dont il est difficile de se débarrasser la bouche par des lotions répétées à l'eau pure : nous ne saurions mieux la comparer qu'à celle de l'aloès.

L'emploi de la solution d'iodures permet à peine la séparation du quartz, et tout au plus celle des micas les moins denses.

Avec le tungstoborate de cadmium, on peut en outre effectuer la séparation des minéraux suivants :

	Densité.
Pyroxène	3,23 à 3,50
Andalousite	3,05 à 3,35
Amphibole.....	2,90 à 3,4
Tourmaline.....	2,94 à 3,3
Micas.....	2,70 à 3,10
Pennine.....	3 à 3,20

La plupart des minéraux de ces espèces peuvent être aisément séparés, sauf quelques rares échantillons de très

forte densité (quelques pyroxènes, et l'amphibole hornblende, par exemple). Mais on peut aller encore plus loin : si l'on emploie une solution chaude et saturée de tungstoborate de cadmium, on voit que la solubilité de ce sel croît notablement avec la température, en même temps que la densité de la liqueur augmente. Si l'on saisit le moment où un échantillon de péridot flotte à la surface du liquide évaporé au bain-marie et qu'on laisse refroidir, il se forme, par un séjour de vingt-quatre heures dans un endroit frais, une abondante cristallisation de tungstoborate de cadmium : il est très facile de séparer les cristaux et de les égoutter.

Ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation et dans la petite quantité d'eau mère qui les imprègne à la température de 75° - 80° , et donnent un liquide assez mobile, de densité 3,7 au moins : le spinelle, le grenat pyrope flottent sur cette liqueur.

On peut même aller encore plus loin : en employant des cristaux bien séparés de leur eau mère et fondant un peu au-dessus de 80° , on obtient un produit fondu de densité supérieure à 3,75, et même à 3,8.

Le tungstoborate de cadmium en solution chaude et concentrée, ou fondu dans son eau de cristallisation, est le plus dense des liquides transparents et miscibles à l'eau sans altération qui puissent exister à une température moindre que 100° . Il est très facile de l'employer à l'analyse immédiate des roches, en employant l'appareil de M. Thoulet, enveloppé d'un manchon réchauffeur ou placé dans une de ces hautes étuves à air chaud que l'on trouve dans certains laboratoires.

Il importe de ne point chauffer ce sel à feu nu, car alors il y a déshydratation d'une partie de la masse et formation d'un dépôt au fond du vase où l'on opère.

On peut ainsi séparer, outre les minéraux que nous venons d'énumérer :

	Densité.
La cymophane.....	3,5 à 3,84
La staurotide.....	3,4 à 3,8
La disthène.....	3,55 à 3,61
La topaze.....	3,40 à 3,65
Le sphène.....	3,51
Le péridot.....	3,33 à 3,41

En résumé, avec le tungstoborate de cadmium, on peut obtenir des liqueurs présentant toutes les densités comprises entre 3,8 et 1.

Pour les densités comprises entre 3,3 et 3,8, on est obligé d'opérer à chaud, mais à une température inférieure à 80°, et la méthode que l'on peut employer permet de voir toutes les phases de l'opération. On n'a pas à craindre d'altérer les minéraux par l'action des réactifs employés, ou d'une température trop élevée.

On ne peut ainsi séparer certains minéraux que l'on rencontre encore assez fréquemment dans les sables et dans les roches, les minerais, et les minéraux de densité supérieure à 3,8.

Ce sont :

	Densité.
Le wolfram.....	7,10 à 7,55
La cassitérite.....	6,4 à 7,1
Le fer oligiste.....	5,24 à 5,28
Le fer oxydulé.....	4,94 à 5,18
Le fer titané.....	4,5 à 5,00
Le zircon.....	4 à 4,8
Le rutil.....	4,27
La brookite.....	4,12 à 4,23
Le grenat.....	3,15 à 4,30
Le corindon.....	3,90 à 4,16
La barytine.....	4,4

Pour de pareilles substances, on peut, sans aucun inconvénient, employer la méthode de M. René Bréon (emploi d'un mélange de chlorures de plomb et de zinc, en fusion à la température de 400°).

Ces substances ne sont aucunement altérées par l'emploi de ce mélange. Il n'en serait peut-être pas de même de beaucoup de silicates.

Indépendamment de ces autres avantages, l'usage du tungstoborate de cadmium paraît devoir être fort économique : la matière première employée pour sa préparation, le tungstate de sodium, est fourni à très bas prix par le commerce allemand, et il est très facile de régénérer la plus grande partie de l'acide borique employé.

BORODUODÉCITUNGSTATES DE POTASSIUM.

Les deux acides borotungstiques que nous venons de décrire ne sont pas les seuls qui paraissent devoir exister.

En portant à l'ébullition des poids égaux de pentamétaborate monopotassique de Laurent ($\text{Bo}^5\text{O}^{10}\text{KH}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$) dissous dans un grand excès d'eau et d'hydrate tungstique, et maintenant l'ébullition pendant plusieurs heures, l'hydrate tungstique se dissout. Par concentration et refroidissement, il se dépose : 1° de l'hydrate borique ; 2° un sel en aiguilles satinées, soluble dans l'eau, qu'on débarrasse de l'acide borique qu'il contient par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives.

Ce sel rappelle par sa forme extérieure le tungstoborate dipotassique et le borotungstate tripotassique : il est stable, comme le premier, à l'ébullition en présence de l'acide chlorhydrique, mais, évaporé avec de l'acide chlorhydrique concentré et desséché à 100°, il laisse un résidu d'acide tungstique.

Nous n'entrerons point dans plus de détails sur ce sel : sa composition correspond à la formule



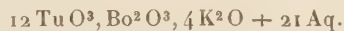
formule établie d'après trois analyses.

Une solution concentrée et chaude de ce sel, additionnée de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique, abandonnée par refroidissement de gros cristaux octaédriques, présentant presque toujours la forme de cubo-octaèdres et appartenant au système quadratique : ces cristaux paraissent être, d'après trois analyses, un boroduodécitungstate double de baryum et de potassium :



Par la méthode de M. de Marignac on extrait du boroduodécitungstate dipotassique un acide qui se décompose en partie par la concentration à chaud en présence de l'acide chlorhydrique, en donnant un dépôt d'hydrate tungstique, et un produit qui probablement n'est autre que l'acide tungstoborique.

Enfin, des eaux mères de la préparation du boroduodécitungstate dipotassique nous avons pu extraire un sel en tables rectangulaires, dont jamais nous n'avons pu déterminer la reproduction à volonté. Ce sel est très soluble, décomposable à l'ébullition par l'acide chlorhydrique avec dépôt d'hydrate tungstique. Il possède la composition centésimale d'un boroduodécitungstate tétrapotassique, quoique probablement il appartienne à un autre genre. D'après trois analyses, sa composition serait représentée par la formule



ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LE PARATUNGSTATE D'AMMONIUM.

En traitant le paratungstate d'ammonium dissous dans l'eau par l'hydrate borique en excès et portant la liqueur à l'ébullition, puis laissant refroidir, il se dépose de l'hydrate borique et des polyborates d'ammonium, que l'on peut aisément séparer à la trompe. En continuant les con-

centrations et les cristallisations, il reste une eau mère très dense, qui perd continuellement de l'ammoniaque par la concentration, et qui, par le refroidissement, donne deux sortes de cristaux :

1° Des prismes obliques; 2° une masse saccharoïde formée de petits prismes s'éteignant parallèlement à leur longueur.

Il y a là encore deux nouveaux genres de borotungstates, contenant plus d'acide tungstique que ceux que nous avons décrits. Le temps nous a manqué pour en faire l'étude complète.

Pour terminer, nous signalerons un sel de baryum en prismes orthorhombiques : ce sel a été obtenu, d'abord adventivement, dans les eaux mères de la préparation du tungstoborate de baryum, mais nous avons reconnu depuis qu'il se produit toujours quand, à une solution bouillante et concentrée de borotungstate sodique incristallisable, on ajoute un grand excès de chlorure de baryum dissous dans l'eau bouillante.

Par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum en solution chaude, ils donnent des octaèdres et des cubo-octaèdres de tungstoborate dibarytique; nous n'avons pas analysé ce sel, dont nous nous réservons de compléter l'étude : il appartient à un genre de borotungstates autres que ceux que nous avons énumérés.

CONCLUSIONS.

En résumé : 1° nous avons, le premier, signalé l'existence d'acides minéraux complexes, formés par l'union de plusieurs molécules d'acide tungstique et d'une molécule d'acide borique.

L'un de ces acides, l'acide borotungstique, n'a pu être isolé, mais nous avons décrit un certain nombre de sels.

Quant à l'acide tungstoborique, son existence a été établie, non seulement par sa préparation, mais encore par la préparation et l'analyse d'un très grand nombre de sels; la formule que nous lui avons assignée n'a pu être établie avec la même rigueur que celle des acides silicotungstiques de M. de Marignac, par suite de la difficulté et même de l'impossibilité qu'il y a à doser l'acide borique. Toutes nos tentatives pour doser ce corps sont restées infructueuses; nous en avons été réduit à le déterminer par différence: nous n'avons en effet trouvé, quand il s'est agi de doser l'acide borique, que des méthodes à peu près qualitatives, et, malgré toutes nos recherches personnelles, nous avons été forcé de nous contenter de ce procédé de dosage par différence.

Ce n'est pas par une seule série d'analyses sur un ou deux sels, mais bien par une série d'analyses sur les sels, que nous avons établi les formules des acides borotungstiques; en semblable matière, l'analyse d'un sel isolé ne prouve rien, et les formules les plus diverses peuvent, pour un même sel, correspondre à des nombres à peine différents.

Les formules que nous avons assignées aux acides tungstoborique et borotungstique ont un très grand degré de probabilité, mais sont pour nous loin d'être certaines; aussi continuerons-nous l'étude de cette question et allons-nous nous occuper exclusivement, pendant quelque temps, de chercher un procédé de dosage un peu précis de l'acide borique, et surtout un procédé de séparation un peu précis des anhydrides borique et tungstique dans les acides minéraux complexes formés par leur union.

Outre les deux acides borotungstiques que nous décrivons, nous signalons l'existence de deux autres acides borotungstiques, dont nous compléterons plus tard l'étude.

2° Nous avons trouvé une application pratique très importante aux solutions denses que donne si aisément

l'acide tungstoborique et les divers tungstoborates, en employant la solution de tungstoborate de cadmium à l'analyse immédiate des roches; nous avons découvert une liqueur permettant de séparer facilement la plupart des minéraux constitutifs des roches les plus répandues, quand, avant nous, on était obligé, pour opérer le triage mécanique de substances aussi communes que les micas, les amphiboles, le pyroxène, d'employer des moyens détournés.

NOTE A.

La grande ressemblance, on pourrait même dire la quasi-identité des propriétés de l'acide tungstoborique et de l'acide silicotungstique nous ayant fort étonné, quoique nos analyses n'indiquassent pas de quantités notables de silice dans l'acide tungstoborique, nous avons fait appel à la haute autorité scientifique de M. de Marignac.

L'illustre chimiste de Genève a bien voulu analyser un échantillon d'acide tungstoborique que nous lui avions envoyé.

Cet acide provenait d'une préparation de tungstoborate de baryum à l'aide d'acide borique pur et de paratungstate de sodium.

Voici ce que nous a écrit à ce sujet M. de Marignac :

« 1° *Dosage de l'eau.* — L'acide, écrasé et séché à l'air libre jusqu'à ce que la poudre cesse de s'agglomérer sous le pilon, conserve ensuite un poids invariable, ainsi les dosages d'eau faits sur divers échantillons doivent donner des résultats constants.

» J'ai déterminé, soit l'eau chassée par dessiccation dans une étuve à 100°-110°, soit la perte ultérieure par calcination.

	1.	2.	3.
Eau chassée à 100°-110°	13,09	12,95	13,08
Perte par calcination.....	4,17	4,27	4,17
Eau totale.....	17,26	17,22	17,25

» J'ai toujours arrêté la calcination au rouge naissant, lorsque l'acide a pris une couleur orangé foncé à chaud, devenant jaune de soufre par refroidissement. Si l'on pousse la calcination plus loin, il y a une nouvelle perte assez faible, mais qui n'a pas de limites bien définies, et, comme l'acide prend une teinte verdâtre qui devient de plus en plus sombre, il est incertain si cette perte n'est pas due essentiellement à une réduction. Je crois peu à une perte d'acide borique, à moins d'une calcination très intense et très prolongée.

» Pour m'assurer cependant que la calcination poussée au rouge sombre était bien suffisante, j'ai mélangé de l'acide tungstoborique avec un poids déterminé de magnésie calcinée avec addition d'un peu d'eau.

» Puis j'ai desséché et calciné au rouge vif : la perte a été de 17,4 pour 100, ce qui ne s'éloigne guère des résultats précédents.

» 2^e Recherche de l'acide silicique. — Dans quatre expériences, ayant pour but un essai de dosage de l'acide borique, j'ai fondu l'acide tungstoborique avec trois fois son poids de bisulfate de potasse. Le produit, digéré avec l'eau froide quelques heures, puis recueilli sur un filtre, a été lavé avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique.

» L'acide tungstique, ainsi séparé, s'est dissous presque complètement dans le carbonate d'ammoniaque, laissant seulement quelques flocons de silice dont le poids n'a pas dépassé 0^{es},001 pour 2^{es} d'acide tungstoborique. »

» 3^e Recherche de l'acide borique. — Ici, nous écrit M. de Marignac, je n'ai obtenu que des résultats incertains.

« En résumé, conclut M. de Marignac, l'ensemble de mes recherches sur votre acide tungstoborique ne me permet d'affirmer que les faits suivants :

» 1^o Il ne renferme qu'une quantité insignifiante d'acide silicique, au plus 0,05 pour 100.

» 2^o Il contient très approximativement 17,30 pour 100 d'eau, dont 13,05 sont chassés dans l'étuve à 100° ou 110°.

» 3^o La recherche de l'acide borique par des méthodes que je considère comme fort incertaines m'a donné des résultats variant entre 1 et 2,6 pour 100.

» Il est curieux que les dosages de l'eau correspondent exactement à ceux que l'on observe pour l'acide silicotungstique, ce qui pourrait faire supposer une constitution analogue. Mais c'est une supposition qui ne pourrait se justifier que par une détermination plus exacte de l'acide borique, ou par une étude détaillée de la série des sels de l'acide tungstoborique. »

C'est cette étude détaillée qui fait l'objet de notre travail.

NOTE B.

Le tungstoborate de baryum présente non seulement la même forme cristalline que le métatungstate de baryum, mais de plus les deux sels sont *isomorphes*.

Avec quelques précautions on peut préparer une solution légèrement sursaturée de tungstoborate de baryum : si à cette solution on ajoute un cristal de métatungstate de baryum, le dépôt cristallin de tungstoborate se forme immédiatement, et cela sur le cristal de métatungstate.

Vu et approuvé :

Le 25 novembre 1882.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 novembre 1882.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Théorie mécanique de la chaleur.

Vu et approuvé :

Le 25 novembre 1882.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 novembre 1882.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

8344

Quai des Augustins, 55.
